

戦略的創造研究推進事業
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域 「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・
システムの創製」

研究課題 「ナノブロックインテグレーションによる
層状酸化物熱電材料の創製」

研究終了報告書

研究期間 平成 14 年 11月～平成 20 年 3 月

研究代表者： 河本 邦仁
(名古屋大学大学院 工学研究科 教授)

1 研究実施の概要

(1) 研究構想

固体素子の熱電現象を利用する熱電変換は、膨大な未利用熱エネルギーを利用しやすい電気エネルギーへと直接変換でき、騒音・振動・排出物を一切伴わないゼロエミッション発電技術として、大きな期待が寄せられるようになった。しかし、熱電変換技術の実用化、産業応用が低い水準にとどまっているのは、既存材料の性能が不十分でエネルギー変換効率が低いためである。そこで本研究では、我が国の研究者が発見・開発してきた酸化物熱電変換材料を更に発展させ、ナノ構造を精緻に制御することによって、日本発の新しい高効率熱電変換材料の創製を目指すこととした。

複合金属酸化物結晶は、金属-酸素配位多面体を構造単位としたナノサイズの「機能ブロック」から構成されている。その組み合わせによって、単一の構造要素としては全く矛盾するような物性を発現したり、電子強相関効果などによって巨大なエントロピー輸送が生じる可能性がある。そこで、キャリア伝導ブロックと、格子振動の調和性を切断するフォノン散乱ブロックを組み合わせることにより、従来の熱電物性論の枠から解放された巨大な熱起電力と高い導電率の両立、あるいは電荷輸送と熱輸送の独立制御を可能とする酸化物熱電材料の創製を着想した。この新しい「ナノブロックインテグレーション」の概念に基づいて、高度エネルギー利用社会のニーズに資する高効率層状酸化物熱電材料の研究開発に取り組むこととした。

(2) 研究実施

研究開発対象にした物質・材料及びデバイス・モジュールを以下に示す。

I. ナノブロックの組成・構造設計及びインテグレーション (全 G)

p型熱電酸化物

- ・層状コバルト酸化物・・・ Na_xCoO_2 (NCO)、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO)、ミスフィット系
- ・鎖状コバルト酸化物・・・ $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$
- ・デラフォサイト型酸化物・・・ CuRhO_2 、 CuCrO_2

n型熱電酸化物

- ・ペロブスカイト型酸化物・・・ SrTiO_3 (STO)、 CaMnO_3 (CMO)、 LaNiO_3 (LNO)
- ・層状構造酸化物・・・RP-STO、ダブルペロブスカイト、RP-CMO、V 酸化物

II. ナノ構造制御による高効率材料化 (九大 G、名大 G、東北大 G、産総研 G)

- ・ナノボイド分散・・・ZnO
- ・格子欠陥によるフォノン散乱ブロック・・・ $\text{SrCoO}_{3-\delta}$
- ・低次元量子構造の自己組織集合・・・層状 Mn 酸化物/界面活性剤
- ・結晶組織配向化・・・CCO

III. 熱電酸化物薄膜デバイスの開発 (名大 G、産総研 G、九大 G)

- ・高品質エピタキシャル薄膜・・・NCO、CCO、STO、RP-STO
- ・酸化物人工超格子・・・STO/STO:Nb
- ・フレキシブルデバイス・・・CCO、ミスフィット系、LNO、層状 Mn 酸化物超格子

IV. 熱電発電モジュールの作製と評価 (産総研 G)

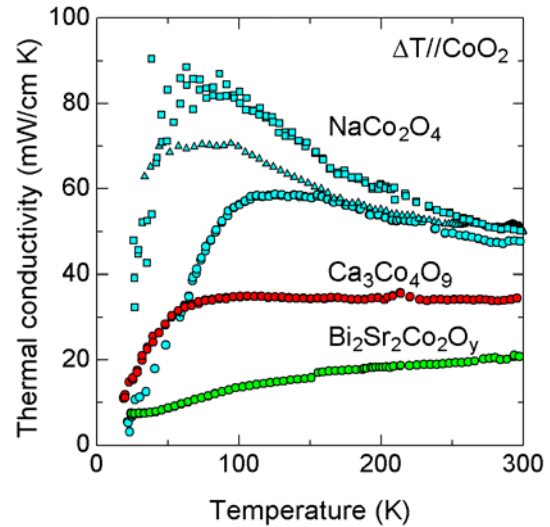
- ・Π型モジュールの作製・評価・・・p-CCO/n-LNO、p-CCO/n-CMO
- ・コンピナトリアル熱電酸化物探索

(3) 研究成果

I. ナノブロックの組成・構造設計及びインテグレーション

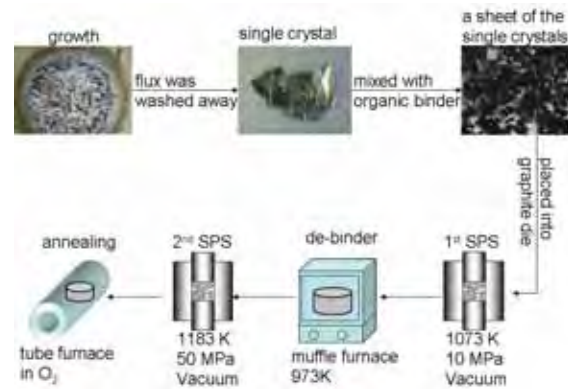
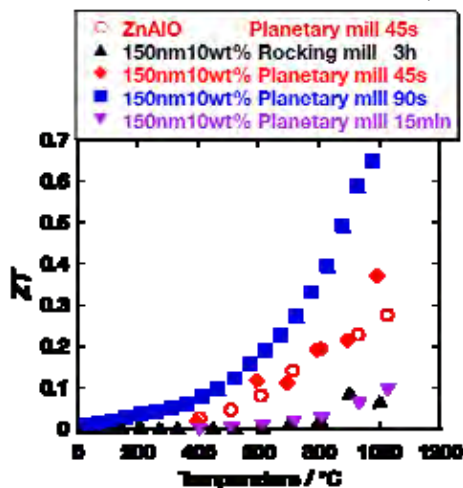
- ・層状コバルト酸化物の熱電特性を系統的に調べ、ブロック層が薄いものほど、またブロック層の構成元素が重いほど熱伝導率が低いことを実験的に証明した。また、熱起電力もブロック層によって異なり、ブロック層と CoO_2 層のミスマッチが大きければ大きいほど熱起電力が大きく、ブロック層の種類にはよらないことを示し、ナノブロックインテグレーションの物理的基礎を明らかにした。(早大 G)

- ・ $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ にアルカリ土類硝酸塩 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を反応させることにより、 Na がアルカリ土類で置換された $\text{M}_{0.35}\text{CoO}_2$ を合成することに成功し、安定な材料を作製することに成功した。(東北大 G)
- ・ Nb を約 20% ドープした STO で $ZT=0.37@1000\text{K}$ を実現した。さらに、 Sr 位置に Eu を置換固溶することによって熱伝導率のみを低下させることに成功し、 $ZT=0.39@1000\text{K}$ まで性能向上を実現した。層状構造を持つ RP-STO の熱伝導率はペロブスカイト型 STO よりも低いことを見出し、有望な候補材料であることを提案した。(名大 G)



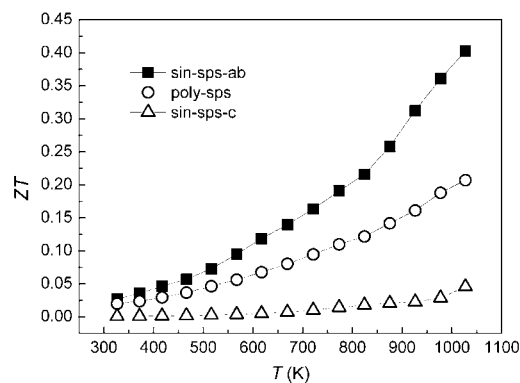
II. ナノ構造制御による高効率材料化

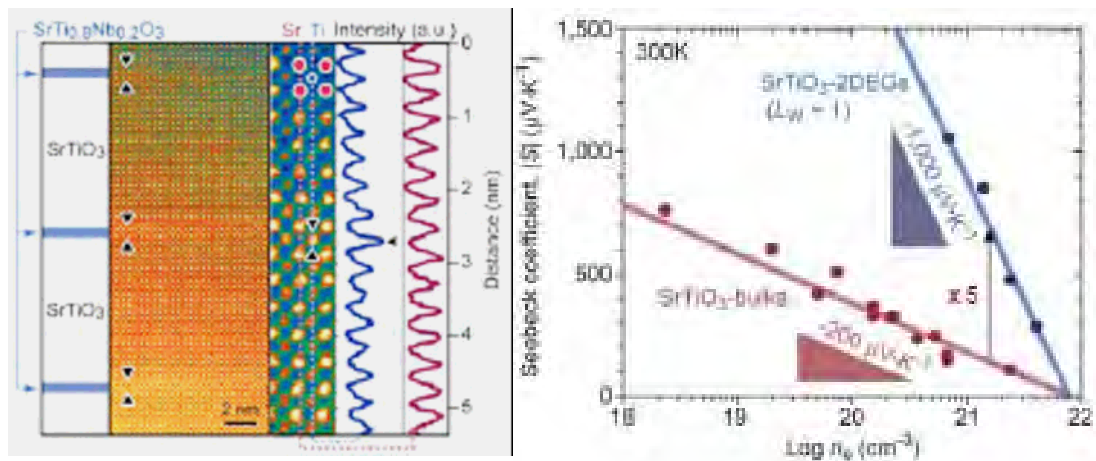
- ・ 電子輸送を妨げずに熱輸送を抑制するためにナノボイドの分散法を考案し、 Al ドープ ZnO にこれを適用して $ZT=0.65@1000$ を達成した。 n 型酸化物として 1000 の高温では世界最高値である (1000K では STO の方が勝る)。(九大 G)
- ・ CCO 板状結晶が高度に配向したセラミックスの作製法を考案し、多結晶ではこれまで達成できなかった $ZT=0.4@750$ を達成した。(東北大 G)



III. 熱電酸化物薄膜デバイスの開発

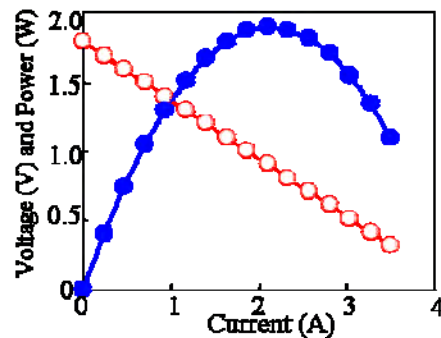
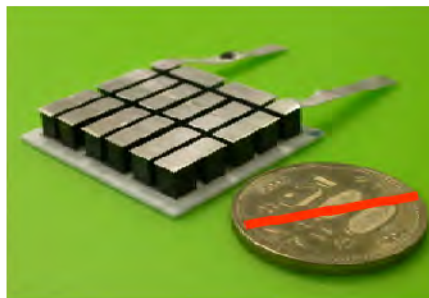
- ・ STO 単位格子層および STO:Nb 単位格子層をナノブロックとして、パルスレーザー堆積法により人工超格子を作製し、 STO:Nb 1 単位格子層だけに伝導電子を閉じ込めることにより、バルクの 5 倍の巨大ゼーベック係数が発現することを見出した (性能指数は 25 倍)。厚さ約 0.4 mm の極薄領域の最大 ZT は $2.4@300\text{K}$ と見積もられた。(名大 G)
- ・ 高品質 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功し、この Na を Sr でイオン交換して高耐湿性の膜への変換を可能にした。また、 CCO エピタキシャル膜への変換も可能にし、バルク単結晶に匹敵する熱電特性の発現に成功した。(名大 G)
- ・ ポリイミド基板に CCO 薄膜を形成することに成功し、フレキシブル熱電デバイスへの道を拓いた。(産総研 G)





IV. 熱電発電モジュールの作製と評価

- ・p-CCO/n-LNO、p-CCO/n-CMO 系において、電極等の最適化を行って熱電発電モジュールの作製に初めて成功した。発電特性の評価を行って、酸化物モジュールが相当な発電能力を有し、民生分野への応用の可能性の高いことを示した。(産総研 G)
- ・熱電材料の探索や最適組成の決定にコンビナトリアル手法が有効なことを提案し、自動化装置を作製した。(産総研 G)



2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

I. 研究開始時に設定した目標

本研究では次のような研究戦略目標を設定して研究を遂行することとした。

- 層状コバルト酸化物に共通した機能ブロックである CoO_2 層の諸物性、特にキャリア濃度から考えると巨大といつてよい熱起電力の起源を理論的・実験的に明らかにする。
- コバルト酸化物を含む種々の層状構造酸化物の構造と物性をナノブロックインテグレーションの観点から分類整理し、構成要素であるナノブロックの熱電変換特性に関する機能を抽出する。
- 熱電変換の観点からp型およびn型のキャリア伝導ブロックをはじめとする機能ブロックを設計し、それを組み合わせた酸化物の材料設計を行う。

- (iv) 合成可能な結晶相を高速かつ網羅的にスクリーニングし、非化学量論制御やソフト化学プロセスを活用してナノブロック集積構造酸化物を合成する。
- (v) セラミックス技術を基盤として、構造を最適化した焼結体の合成を含め実用化のための技術開発を行う。

II. 5年間の研究計画概要

当初予定した具体的な5年間の研究スケジュールは次の表に示すとおりであった。

項目	平成14年度 (5ヶ月)	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度 (7ヶ月)
酸化物ナノブロック層の機能抽出	←→					
層状酸化物における輸送現象の精密計測と理論解析	←→			→		
ナノブロック集積による層状酸化物の構造設計と合成		←→		→		
結晶構造の精密解析と物性計測		←→			→	
理論設計された結晶組成のスクリーニングと最適化			←→	→		
迅速系統的な物質開発による知的資産の取得				←→	→	
構造を最適化した焼結体による実用化開発				←→	→	
自己組織的ナノブロック集積構造の構築					←→	→

実際には、計画通り進んだ項目もあったが、研究進捗にしたがって次の2つの項目を重点的に追加した。

- ・ 酸化物熱電モジュールの作製と評価・・・本研究で開発した酸化物熱電材料をベースにしたバルクモジュール作製と評価を強力に進め、酸化物熱電材料の優位性を明らかにして実用化を加速することを目指した。
- ・ 酸化物薄膜熱電デバイスの開発・・・当初想定していなかった薄膜化、人工超格子化をナノブロックインテグレーションの強力な手法としてプロジェクト中半から加え、ナノ熱電量子効果を利用した薄膜デバイスへの展開を並行して検討した。

III. 各研究グループの役割分担

(i) 名大グループ

- ・ ナノブロックインテグレーションの指針構築と結晶構造設計
ブロックサイズのミスフィット、構成単位である金属-酸素配位多面体の歪みや多面体同士の結合様式とその安定性などから、実現可能なブロックの組み合わせを判断し、結晶構造を設計する。
- ・ 酸化物薄膜熱電デバイスの開発
高品質エピタキシャル薄膜及び人工超格子の構築により、ナノ熱電量子効果による高効率薄膜デバイスを実現する。

(ii) 九大グループ

- ・ 層状酸化物を構成するナノブロック層の機能抽出と非化学量論を精密制御した酸化物熱電材料の合成

ナノ構造制御による実用的なバルク酸化物材料の性能向上、酸化物材料の酸素欠損を利用することによるフォノンの増強散乱の実現、f電子を持つ希土類元素のドーピングやキャリア局在性

の高い酸化物に優れた熱電性能を見出す、分子集合体を鋳型とすることによる量子井戸構造熱電材料の自己組織的形成などを行う。

(iii) 東北大グループ

- ・ 新規酸化物熱電半導体とそれらに関連した化合物熱電半導体の創製
非複合系新規熱電性コバルト酸化物半導体の探索と創製、複合結晶系新規酸化物熱電半導体の探索と創製、無毒性新規n型熱電酸化物半導体の探索と創製、強相関電子系熱電半導体の有限温度での性能評価に関する理論的アプローチ等を行う。

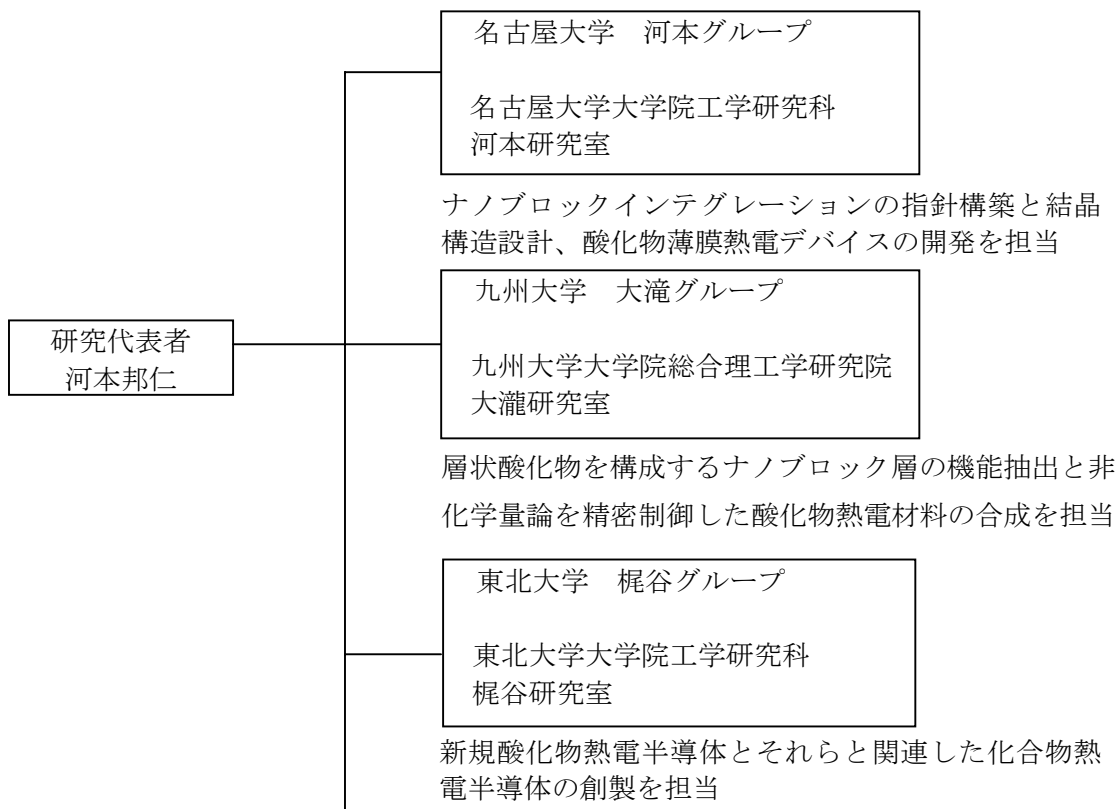
(iv) 早大グループ

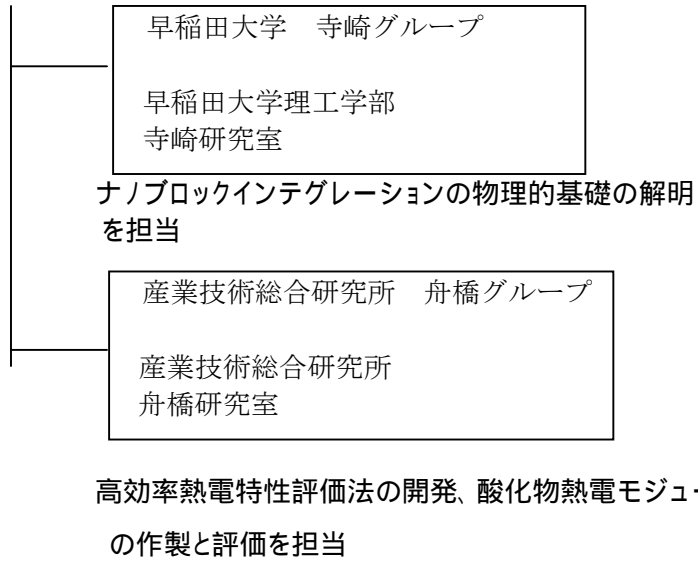
- ・ ナノブロックインテグレーションの物理的基礎の解明
「ナノブロック・インテグレーション」という概念が、どのように層状酸化物において当てはまるのかを物性物理学の立場から明らかにし、新物質・新現象を解析し、酸化物熱電変換の新しい方向を見出す。

(v) 産総研グループ

- ・ 高効率熱電特性評価法の開発
コンビナトリアル手法による高速スループット組成探索を行う。
- ・ 酸化物熱電モジュールの作製と評価
酸化物バルクモジュールの構築のため、素子サイズ、電極付与法、組み立て法等を検討し、さらに発電特性の評価を行う。

(2)実施体制





3 研究実施内容及び成果

3.1 ナノブロックインテグレーションの構築指針の具体化、電子構造・結晶構造設計および材料探索（名古屋大学 河本グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

当グループでは、プロジェクト全体の総括を担当するとともに、実用可能な熱電変換性能 ($ZT > 1$) を示す金属酸化物実現を目指し、本プロジェクトの基本コンセプトである「ナノブロックインテグレーション」の具体化および材料創製を行った。熱電変換材料として相応しい電子状態と考えられる Ti 酸化物および Co 酸化物をそれぞれ n 型および p 型材料のターゲットとして選択し、単結晶と同等の結晶品質のエピタキシャル薄膜作製と熱電特性評価を行った。具体的には下表に示す n 型および p 型薄膜結晶創製と熱電特性の評価を行った。

	p or n	特性測定温度域	材料	特記事項
	n	室温 ~ 1000 K	$\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$	ZT 0.37 @1000 K
	n	室温 ~ 900 K	$\text{TiO}_2 : \text{Nb}$	Seebeck 係数小
	n	室温 ~ 1000 K	$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3 : \text{Nb}$	置換は逆効果
	n	室温 ~ 1000 K	$(\text{Eu}, \text{Sr})\text{TiO}_3 : \text{Nb}$	12% 低熱伝導
	n	室温 ~ 1000 K	$\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n : \text{Nb}$	低熱伝導
	n	10 K ~ 室温	SrTiO_3 二次元電子ガス	$ZT = 2.4$ @RT
	p	室温のみ	$\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$	初のエピタキシャル薄膜
	p	室温	$\text{Sr}_{0.32}\text{Na}_{0.21}\text{CoO}_2$	耐湿性向上
	p	室温 ~ 1000 K	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	単結晶並の導電性

【 n 型材料】

- ・ 試料作製が容易、導電性制御が可能で、かつ伝導帯状態密度が大きな $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ と $\text{TiO}_2 : \text{Nb}$ の結晶固有の熱電変換性能を調査し、 $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ が n 型酸化物熱電変換材料として最も有望であることを見出した。
- ・ $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ の Sr サイト元素置換による性能向上を試みた。イオン半径の異なる元素置換の場合、プラス効果（熱伝導率が減少）とマイナス効果（導電率が減少）が同時に起こる。イオン半径が Sr イオンと等しい Eu イオン置換の場合には、導電率の減少などのマイナス効果は見られず、室温で熱伝導率が 12% 減少した。
- ・ 元素置換ではなく、層状構造の低い熱伝導率に着目し、層状ペロブスカイト $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ (n は自然数) の特性を調べたが、 SrTiO_3 ペロブスカイトブロックの対称性が崩れ、伝導帯状態密度が減少するために SrTiO_3 のように大きな Seebeck 係数は得られなかった。
- ・ SrTiO_3 単位格子層および $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ 単位格子層をナノブロックとし、パルスレーザー堆積法により人工超格子を作製したところ、 $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ 1 単位格子層だけに伝導電子を閉じ込めることで量子サイズ効果が顕著になり、バルクの 5 倍の Seebeck 係数が得られることを見出した（性能指数 ZT は 25 倍）。厚さ約 0.4 nm の極薄領域の最大 ZT は 2.4 (室温) と見積もられた。

【p 型材料 】

- ・ CoO エピタキシャル薄膜と NaHCO_3 の固相反応を使って高品質 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功した。 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ エピタキシャル薄膜は報告されているバルク単結晶と同等の熱電特性を示した。
- ・ $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ エピタキシャル薄膜の Na を Sr にイオン交換することで、耐湿性の高い $\text{Sr}_{0.32}\text{Na}_{0.21}\text{CoO}_2$ エピタキシャル薄膜の作製に成功した。
- ・ $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ エピタキシャル薄膜の Na を $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 粉末及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末を用いてイオン交換することで、 $\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_2$ 及び $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ エピタキシャル薄膜の作製に成功した。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜はバルク単結晶に匹敵する高い導電性を示した。

以下、 ～ の項目毎に具体的な成果を列挙する。

SrTiO₃ : Nb

「Ti 3d t_{2g} 軌道からなる伝導帯状態密度が大きいと、キャリア電子を金属並みの 10^{21}cm^{-3} 以上に高めても大きな Seebeck 係数が得られる」という材料設計指針に基づき、まず、SrTiO₃ バルク単結晶及びエピタキシャル薄膜を用いて高温熱電変換特性を調査した。その結果、Nb を約 20%ドーピングした SrTiO₃:Nb 薄膜が 1000 K において n 型金属酸化物では最高の性能指数 $ZT = 0.37$ を示すことを明らかにした。また、ホットプレス法により作製した SrTiO₃:Nb 緻密セラミックが、1000 K でエピタキシャル薄膜とほぼ同等の性能指数 $ZT = 0.35$ を示すことを明らかにした。

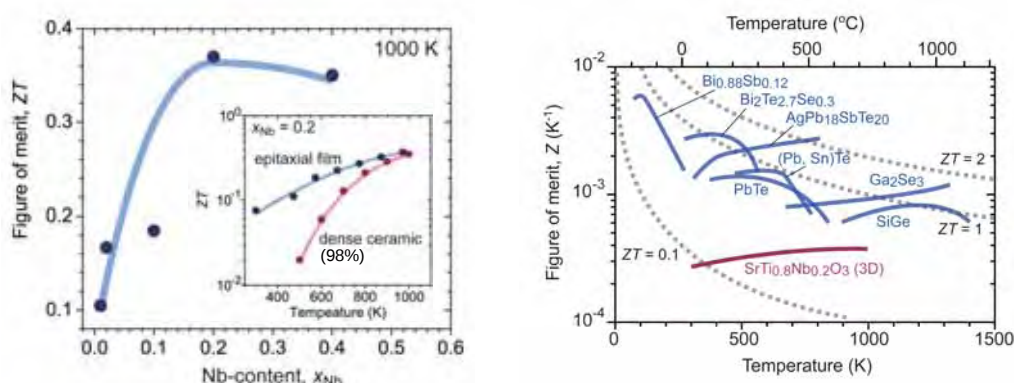


図 (左) $\text{SrTi}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ エピタキシャル薄膜の 1000K における熱電変換性能指数 ZT 。挿入図は $x=0.2$ のエピタキシャル薄膜 (青) と緻密焼結体 (赤) の ZT の温度依存性。(右) 重金属化合物熱電材料と $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ の熱電変換性能指数 Z の比較

TiO₂: Nb

SrTiO₃:Nb の熱電変換性能指数を高めるため、種々の元素置換を行い、格子熱伝導 ($12\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ @ 300K) を低減化することは熱電変換材料開発における常套手段だが、イオン半径が大きく異なる元素を置換すると結晶構造が歪んで正方晶に変化することがある。このとき想定される電子状態の変化は、Ti 3d- t_{2g} 軌道の結晶場分裂による伝導帯状態密度の変化として現れるはずである。そこで、正方晶 Nb ドープ TiO₂ (anatase) エピタキシャル薄膜のキャリア輸送特性 (キャリア緩和時間 τ 及びキャリア有効質量 m^*) を測定し、Nb:SrTiO₃ の結果と比較した。その結果、立方晶である SrTiO₃ は伝導帯を形成している Ti 3d- t_{2g} 軌道が三重縮退であるのに対して、正方晶であるアナターゼ型 TiO₂ は t_{2g} 軌道が a_{1g} と e_g に結晶

場分裂し、状態密度の小さな a_{1g} 軌道が伝導帯底を形成するため Seebeck 係数が小さく、キャリア緩和時間 τ は $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ と大差ないことから、熱電変換物質因子 β ($m^*/1/2 \cdot \tau$) はほぼ m^* の大小関係のみで決まることが分かった。以上より、「 SrTiO_3 への元素置換は格子歪が生じないようにする」という材料設計指針が得られた。

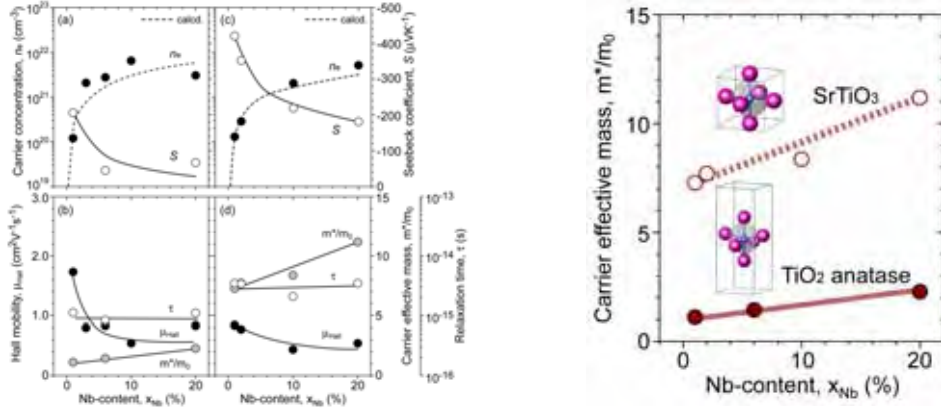


図 (左) $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ (a)(b)と $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ (c)(d)のキャリア濃度(n_e)、Hall 移動度(μ_{Hall})及び Seebeck 係数(S)の実測値と算出した状態密度有効質量(m_d^*)及びキャリア緩和時間(τ)。 (右) $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ と $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ の状態密度有効質量(Seebeck 係数の絶対値に影響する)の比較。

(Ba,Sr,Ca) $\text{TiO}_3\text{:Nb}$

熱電変換材料を高性能化するためには、性能指数 ZT の分子である $S^2\sigma T$ (S : Seebeck 係数、 σ : 導電率、 T : 絶対温度)を高め、熱伝導率 k を下げなければならない。キャリア濃度が自由自在に制御可能なペロブスカイト型 Ti 酸化物の $S^2\sigma$ を高めるためには、キャリア有効質量 m^* とキャリア緩和時間 τ が共に大きくなるように結晶を設計すればよい。本研究では、 $\text{CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 系固溶体の m^* 及び τ を測定し、組成に対するマッピングを行った結果、キャリア有効質量は Ti-Ti 間距離にほぼ比例して増加する、 α キャリア緩和時間は立方晶である SrTiO_3 が最も長く ($\tau_{300\text{K}} = 27 \text{ fs}$)、 Ca や Ba を部分置換すると急激に減少することが分かった。高分解能 X 線逆格子マップ測定の結果、 Ca や Ba 濃度の増加にともない、格子定数 a/c 比が増加し、立方晶構造が歪んでいく傾向が見られたことからキャリア緩和時間 τ は、キャリア伝導を担う TiO_6 八面体の対称性が高い立方晶構造の結晶ほど長いことが示唆された。

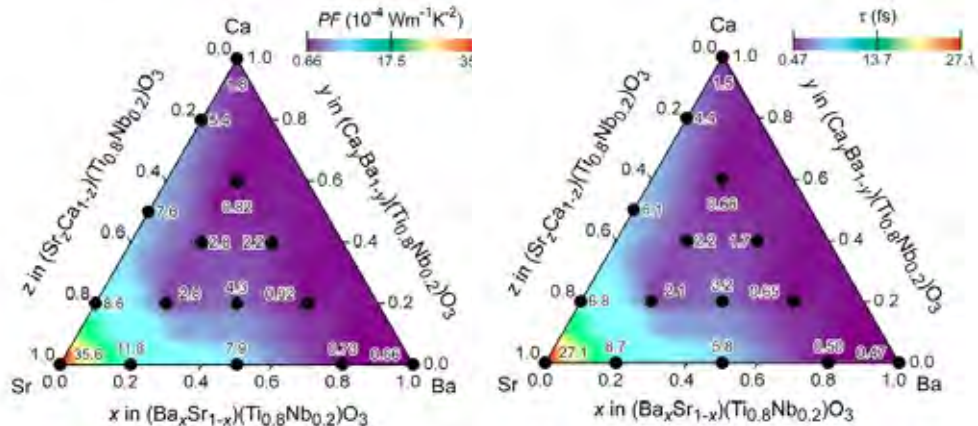


図 (Ba,Sr,Ca) $\text{TiO}_3\text{:Nb}$ の出力因子(左)とキャリア緩和時間(右)の組成依存性。

(Eu,Sr)TiO₃: Nb

SrTiO₃ は、構成元素が軽く、結晶構造が単純(100 K 以上で立方晶ペロブスカイト型)であるため重金属層状結晶 Bi₂Te₃ などと比較すると熱伝導率が高い($\kappa_{300K} \sim 12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)という欠点がある。本研究では、SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ の電子輸送に影響を及ぼさない低熱伝導化(Phonon Blocking – Electron Transmitting)を実現するための一つのアプローチとして、Sr サイトを Sr²⁺とイオン半径がほぼ等しく、原子量が 1.7 倍大きな Eu²⁺で部分置換した(Eu, Sr)(Ti_{0.8}Nb_{0.2})O₃ エピタキシャル薄膜及び緻密焼結体のキャリア電子輸送及び熱輸送特性を調べた。薄膜及び緻密焼結体の XRD 測定の結果、(Eu, Sr)(Ti_{0.8}Nb_{0.2})O₃ は全組成範囲で立方晶ペロブスカイト単一相であり、その格子定数 $a = 0.393 \text{ nm}$ は組成変化しないことが分かった。薄膜の Hall 効果及び Seebeck 係数測定データを用いて算出した状態密度有効質量及びキャリア緩和時間にも組成変化は見られず、それぞれ $m_d^* \sim 9.3 m_0$ 及び $\tau_{1000K} \sim 1.5 \text{ fs}$ 一定であった。一方、緻密焼結体の熱伝導率は Eu/Sr 比 =1 付近で極小となり、SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ と比較して 300K では約 25%低熱伝導化が見られた。室温での音速測定の結果、SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ 及び(Sr_{0.5}Eu_{0.5})Ti_{0.8}Nb_{0.2}O₃ のフォノン MFP_{300K} はそれぞれ約 2.5 nm 及び 1.6 nm であった。SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ への Eu 置換は、結晶格子対称性やサイズに影響を及ぼさず、かつ電子伝導を妨害することなく、フォノンのみが効果的に散乱することができる可能性がある結論した。

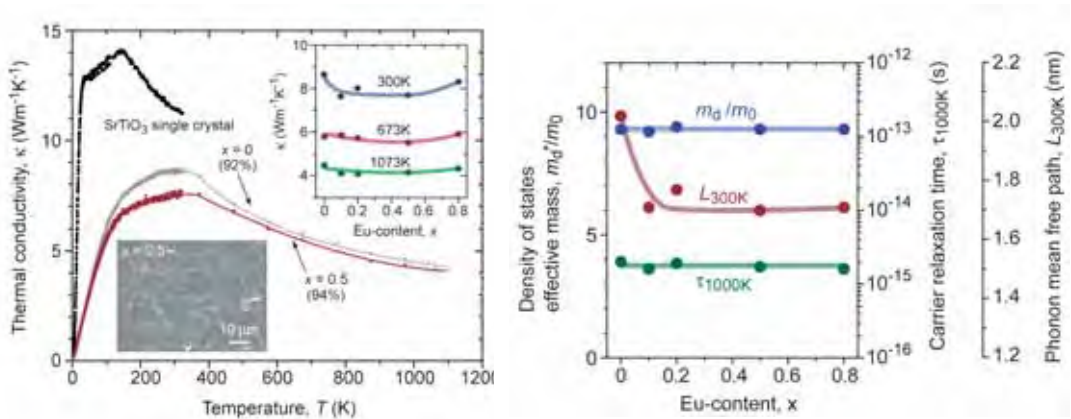


図 (左) Eu_xSr_{1-x}Ti_{0.8}Nb_{0.2}O₃ 緻密焼結体の熱伝導率。挿入図は各温度における熱伝導率の組成依存性。(右) Eu_xSr_{1-x}Ti_{0.8}Nb_{0.2}O₃ の状態密度有効質量 m_d^* 、キャリア緩和時間 τ 及びフォノン平均自由行程 L の組成依存性。

SrO(SrTiO₃)_n: Nb

SrTiO₃ の優れた電子輸送特性維持しつつ低熱伝導率化が実現される可能性がある自然超格子構造 Nb ドープ SrO(SrTiO₃)_n ($n = 1, 2$) の高温熱電特性を調べた。Nb ドープ SrTiO₃ と比較して、SrO 層と SrTiO₃ 層の界面において効果的にフォノン散乱が起こったため、SrO(SrTiO₃)_n の熱伝導率は、室温で約 50% ($\sim 5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)、1000K で約 30% ($\sim 2.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) 小さい低熱伝導率が求められた。しかし、SrO(SrTiO₃)_n 内 TiO₆ 八面体の歪みからの結晶場分裂により Ti 3d- t_{2g} 軌道の縮退が解け、正八面体を含んでいる立方晶ペロブスカイト型 SrTiO₃ が有する高キャリア濃度での高 Seebeck 係数の特長は無効になった。本研究の結果に基づき、SrO(SrTiO₃)_n の最高熱電特性を得るためには、TiO₆ 八面体が正八面体に近い構造になる組成を探索することが必要である

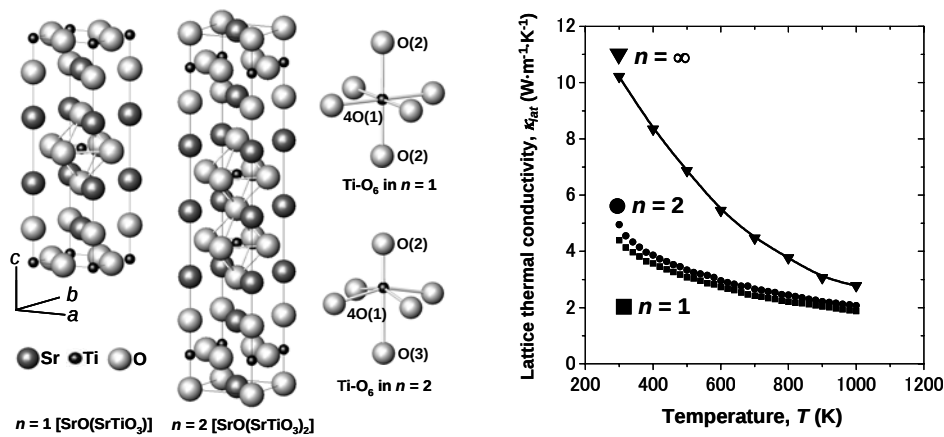


図 (左) 自然超格子 $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=1, 2$) の結晶構造。(右) $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n=1, 2$) 焼結体と $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ 焼結体の熱伝導率の温度依存性。

⑥ SrTiO_3 二次元電子ガス

三次元的なバルク全盛の熱電変換材料を薄膜化する最大の意義は、量子サイズ効果の起こる微細構造の構築による Seebeck 係数のエンハンス効果を明らかにし、バルクとは異なる特異機能を活かした薄膜デバイスを開発することにある。金属酸化物ヘテロ界面の二次元電子ガス(2DEG)の熱電応答に着目した。具体的には、 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ -HEMT のように、伝導帯エネルギーの異なる二種類の結晶のヘテロエピタキシャル界面を作製し、その界面近傍の伝導帯エネルギーの不連続に起因して誘起されるキャリアポケットに蓄積された二次元電子ガス(2DEG)を利用する。本研究では、アナターゼ $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ界面に自然に誘起された高濃度 2DEG ($7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) が巨大な Seebeck 係数 ($|S| \sim 1000 \mu\text{VK}^{-1}$ @室温) を発現することを見出した。

高濃度 2DEG の層厚及びキャリア濃度を厳密制御して多重量子井戸化することにより、極めて変換効率の高い熱電変換薄膜が実現すると期待される。本研究では、障壁層及び井戸層として、それぞれ SrTiO_3 及び 20%-Nb ドープ SrTiO_3 (Nb:SrTiO_3) を用いた人工超格子を作製した結果、 Nb:SrTiO_3 層が 1 単位格子厚になったときにバルクの約 4.4 倍の Seebeck 係数が得られた。 Nb:SrTiO_3 層厚が 4 単位格子以下になると厚さに反比例して急激に Seebeck 係数 $|S|$ が増加し、1 単位格子厚ではバルクの 4.4 倍に相当する $480 \mu\text{VK}^{-1}$ に達した。室温における熱電出力因子を見積もったところ ($|S|=480 \mu\text{VK}^{-1}$, $n_e = 2.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Hall}} = 6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), $0.05 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった。障壁層の厚さを極限(1 単位格子厚)まで薄くすることにより、市販熱電材料である Bi_2Te_3 を超える金属酸化物熱電変換薄膜が実現可能となった。

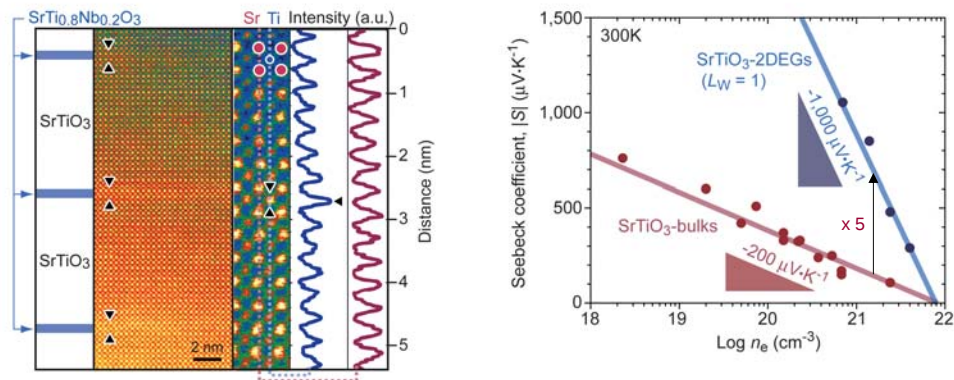


図 (左) SrTiO₃/SrTiO₃:Nb 人工超格子 (SrTiO₃:Nb 層は 1 単位格子層ずつ) の HAADF-STEM 像。(右) 二次元電子ガス SrTiO₃ の Seebeck 係数 S とキャリア濃度 n_e の関係。二次元電子ガスはバルクと比較して 5 倍の S を示す。

Na_{0.8}CoO₂

p 型酸化物 Na _{x} CoO₂ ($0.5 \leq x \leq 1$) [S.G. P6₃/mmc, $a = 0.2840$ nm, $c = 1.0811$ nm] は実用材料に匹敵する熱電変換性能を示す材料として注目されている。本研究では、薄膜熱電変換デバイスの実現を目指して Na _{x} CoO₂ 薄膜成長を試み、NaHCO₃ 粉末を Na ソースとして用いる固相エピタキシャル成長 (SPE) 法により高品質 Na _{x} CoO₂ エピタキシャル薄膜の作製に成功した。PLD 法により作製した薄膜は Na _{x} CoO₂ と Co₃O₄ の混合相であり、ともにエピタキシャル成長しているものの配向性の低い多結晶薄膜であったが、NaHCO₃ を用いた SPE 後は高配向 Na _{x} CoO₂ エピタキシャル薄膜となった。エピタキシャル関係は (0001)[11-20]_{Na _{x} CoO₂} || (0001)[1-100]_{α-Al₂O₃} であった。XRF による組成分析の結果、Na / Co 比は約 0.83 であった。室温における導電率、キャリア濃度、Hall 移動度及び Seebeck 係数はそれぞれ 1.2×10^3 Scm⁻¹、 4×10^{21} cm⁻³、 2 cm²V⁻¹s⁻¹ 及び 117 μVK⁻¹ であり、報告されているバルク単結晶とほぼ同じ熱電変換性能を示した。

また、究極にエピタキシャル薄膜化が難しいと思われる水和コバルト酸化物 Na_{0.35}CoO₂ · 1.3H₂O (BLH-NCO) エピタキシャル薄膜をターゲットとした。この材料は近年発見されたばかりの Co 系初の超伝導体である ($T_c \sim 4.7$ K)。我々は、反応性固相エピタキシャル成長 (R-SPE) 法により作製した Na_{0.8}CoO₂ エピタキシャル薄膜を、この薄膜にオリジナルな手法により、BLH-NCO エピタキシャル薄膜に変換することに成功した。

(0001)-α-Al₂O₃ 単結晶基板上に作製した層状酸化物 Na _{x} CoO₂ エピタキシャル薄膜 [REF2] を熱硝酸処理することにより、1 枚板の構造を維持したまま基板からエピタキシャル薄膜を剥離し、SiO₂ ガラス基板表面にそのまま転写することに成功した。薄膜を HNO₃ 水溶液に浸してホットプレート上で加熱することにより、部分的に薄膜が浮き上がって金属光沢が見られるようになり、最終的には 1 枚板の状態を維持したまま基板から剥離した (写真上)。薄膜剥離後の α-Al₂O₃ 基板表面に Co 酸化物薄膜 (CoO、Co₃O₄) が残っていなかったことから、硝酸処理により薄膜 / 基板界面の弱い O-Na-O 結合が切れてだるま落としのように薄膜の剥離が起こったと考えられる。剥離した薄膜を SiO₂ ガラス基板に貼りつけて (写真下) HR-XRD 測定を行ったところ、out-of-plane / in-plane ともに α-Al₂O₃ 基板上の場合と同様の回折パターンが得られた。また、AFM 観察の結果、剥離前の Na _{x} CoO₂ 同様に六角形のファセットが見られたことから、Na _{x} CoO₂ の結晶構造を維持したまま基板から剥離・転写できることが分かった。

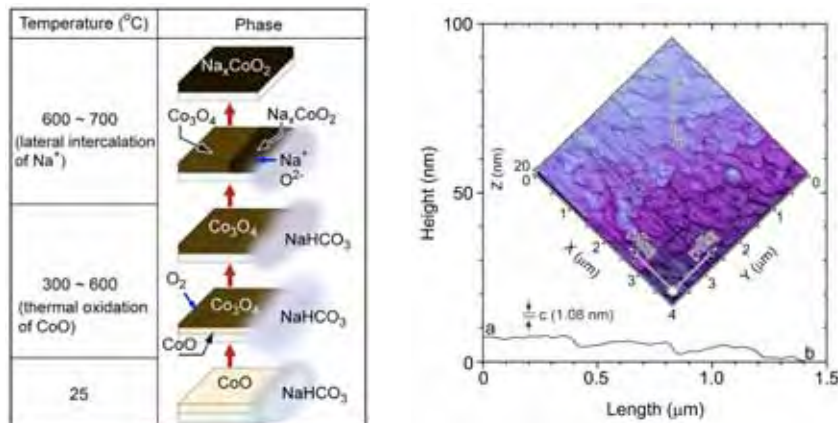


図 (左) Na _{x} CoO₂ の反応性固相エピタキシャル成長。CoO エピタキシャル薄膜中に Na⁺ と O²⁻ が拡散し、結晶方位を変化させることなく Na _{x} CoO₂ が成長する。(右) Na_{0.8}CoO₂ エピタキシャル薄膜の原子間力顕微鏡像。フレーク状のドメインからなるステップ構造が見える。

Ca₃Co₄O₉

現在 *p* 型酸化物熱電変換材料として現在最も注目されている Ca₃Co₄O₉ エピタキシャル薄膜を作製するため、Na_{0.8}CoO₂ の二段階のイオン交換という独自プロセスを編み出し、従来報告された Ca₃Co₄O₉ 薄膜中最高の導電率を示す高品質エピタキシャル薄膜の作製に成功した。作製した Ca₃Co₄O₉ 薄膜は(001)[010] Ca₃Co₄O₉ || (0001)[1-100] α-Al₂O₃ の関係でエピタキシャル成長したことが分かった。AFM 観察の結果、Ca₃Co₄O₉ 薄膜表面は岩塩ブロック由来と思われる四角形状のフレーク状ドメインが重なり、ステップライクな構造であることが分かった。従来の報告値と導電率を比較したところ、作製した Ca₃Co₄O₉ エピタキシャル薄膜の導電率は測定温度範囲内で最高値を示した。また、Seebeck 係数は室温で 120 μV K⁻¹ であり、従来の報告値とほぼ一致した。作製した Ca₃Co₄O₉ エピタキシャル薄膜の結晶品質が高く、キャリア緩和時間が延びたことによる高キャリア移動度が実現した。

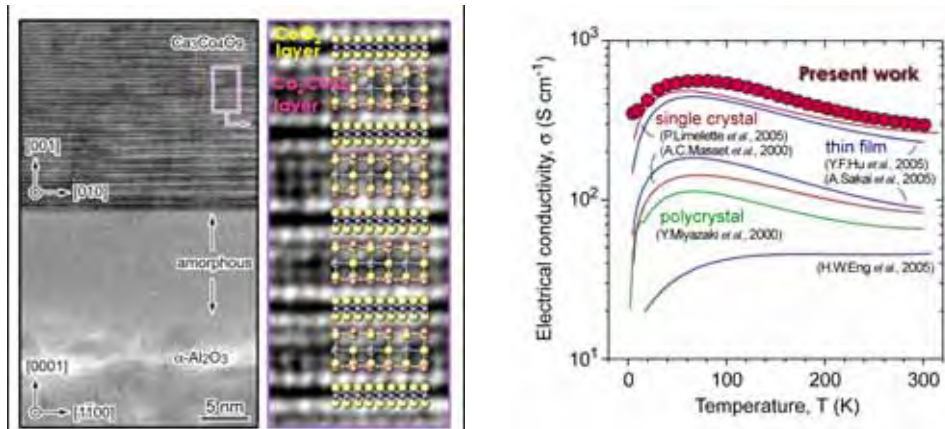


図 Ca₃Co₄O₉ エピタキシャル薄膜の高分解能透過型電子顕微鏡像(左)と導電率の温度依存性。R-SPE 法を利用して作製した Ca₃Co₄O₉ エピタキシャル薄膜はバルク単結晶を僅かに上回る高い導電性を示す。

(2) 研究成果の今後期待される効果

n 型材料 の SrTiO₃ 二次元電子ガスの巨大 Seebeck 係数は、産業界及び学会に酸化物が熱電変換材料として使える可能性があることを強く印象付けることができたと考えている。2007 年 1 月 22 日のネイチャー・マテリアルズ論文（電子版）掲載後に朝日新聞（朝刊・3 面）を含む新聞 8 紙、英文誌 1 誌を含む雑誌 9 誌に研究成果が報道され、特に朝日新聞の記事に関して、表に示す 12 社から問合せがあった。熱電変換による廃熱再利用への関心が日本の産業界においてかなり高まってきたといえるだろう。単結晶基板の使用や高い基板加熱温度、遅い堆積速度など、コスト高の要素が多いため、現在までのところ共同研究には発展していないが、研究終了後の研究展開案として提案するような方法で大幅なコストダウンが可能になれば、共同研究に発展する可能性が高い。

表 2007 年 1 月 22 日の新聞発表以降の企業からの問合せ

月日	企業名	内容
1 月 23 日	トムス	レーシングスーツの冷却装置を作りたい。
1 月 31 日	東邦ガス	新聞発表内容の詳細を知りたい。
2 月 2 日	北関東産官学研究会	某自動車部品メーカーからの問い合わせに対応。
2 月 3 日	日本アルミナ加工	太陽光発電に熱電発電を組み合わせたい。来訪されていないが、かなり熱心。
2 月 2 日	京セラ	自動車の廃熱再利用のため大型バルクで作りたい。
2 月 7 日	コーニング	米国、フランスの研究者も一緒に来訪。MBE で独自に研究開発する予定。共同研究先としては悪くないという印象。
3 月 12 日	先端科学技術エンタープライズ	ベンチャー起業可能かどうかの調査。
3 月 16 日	日東電工	プラスチックシート上に熱電変換材料を作りたい。コンピュータの熱を再利用、またはコンピュータを冷やしたい。テープの高付加価値化が目的。
3 月 19 日	シチズン時計	JST 尾崎氏 (技術移転促進部) の紹介。エコドライブサーモ (熱電発電) はエコドライブ (太陽電池) に比べ、充電時間が桁違いに長い。
4 月 20 日	第一電通	薄膜ではなく、 LaAlO_3 や SrTiO_3 単結晶基板製造に興味有。単結晶基板の需要を調査中。
5 月 23 日	日本サムスン	これから熱電変換材料の開発を始める様子。
7 月 3 日	パスカル	真空装置メーカー。ペルチェ素子を扱っており、発電デバイスにも興味がある。

3.2 電子伝導ブロックとフォノン散乱ブロックの機能抽出と新規設計指針の開拓 (九州大学 大瀧グループ)

(1)研究実施内容及び成果

ナノブロックインテグレーションによる新規酸化物熱電材料創製の究極目標のひとつは、電子系とフォノン系の独立制御による熱電性能の飛躍的な向上である。この目標実現に向けて、九大グループでは、電子伝導ブロックとフォノン散乱ブロックの機能抽出と新規設計指針の開拓を目的として、一次粒子自体あるいはその内部にナノ構造を作り込む = "Built-In Extrinsic Nanostructure"の実現と、それによる非従来型の高い熱電物性の発現を検討した。具体的には、ナノ構造制御のサイズオーダーを真のナノ領域にまで踏み込むことにより、実用素子に用いられるバルク酸化物材料の性能を大幅に向上できる可能性、酸化物材料に不可避な酸素欠損をアクティブに利用することにより、フォノンの増強散乱を実現できる可能性、 f 電子を持つ希土類元素のドーピングや、キャリア局在性の高い酸化物に優れた熱電性能を見出す可能性、分子集合体を鋳型とすることにより、酸化物材料では前例のない量子井戸構造熱電材料を自己組織的に形成できる可能性、の主に4点に着目して研究を実施した。

【研究実施内容とその主な成果】

ナノ構造制御による実用的なバルク酸化物材料の性能向上

優れた熱電変換材料には、高い導電率 σ や大きなゼーベック係数 S などの熱電変換に有利な電子的輸送特性と同時に、基本的な熱輸送特性である熱伝導率 κ が低いことが要求される。電子輸送を妨げずに熱輸送を抑制するためには、キャリア熱伝導率を保持したまま格子熱伝導率を下げる、すなわちキャリア散乱を増加させずにフォノン散乱のみを選択的に増強させる必要がある。フォノンに有効な散乱中心としては、合金化による格子点欠陥の導入や微小粒子の分散などが行われているが、いずれも酸化物、特に ZnO 系では有効ではない。我々が見出した Al ドープ ZnO (ZnAlO) は、 n 型酸化物としては現在でも最も優れた高温熱電材料の一つだが、性能指数 $Z = S^2\sigma/\kappa$ の分子にあたる出力因子 $S^2\sigma$ は既存材料に十分匹敵するほど大きいものの、分母の κ が熱電材料としては極めて大きいため、そのトータルパフォーマンスは実用水準の3割である $ZT = 0.3$ に留まっている。我々は、完全結晶の内部に極めて微小な空孔を多数分散させれば、電子の伝導経路を確保したまま格子振動の調和性を至るところで分断するというコンセプトを提案し、これを実証するため、ZnO 系酸化物の緻密マトリクス内部にナノサイズの独立閉気孔 (ナノポイド) が分散したナノポイド構造を構築し、その熱電物性を詳細に検討した。

ナノポイド形成剤 VFA (Void Forming Agent) として 100nm オーダーのポリマー (PMMA) 微粒子を用い、これを ZnAlO 酸化物粉末と混合して成形し、焼結過程で VFA を焼尽除去することにより、緻密な ZnAlO 焼結体内部にナノポイドを形成した。研究初期段階での最大の問題は、酸化物粉末と VFA との混合状態の改善であり、VFA の満足な均一分散状態を得るのにかなりの期間を要した。遊星型ボール

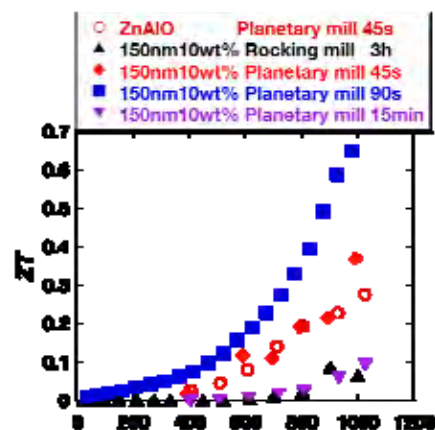


Figure 1: The dimensionless figure-of-merit, ZT , of neat Al-doped ZnO (ZnAlO) and those sintered with 10wt% of 150 nm VFA. The samples were sintered for 10 h in flowing N_2 .

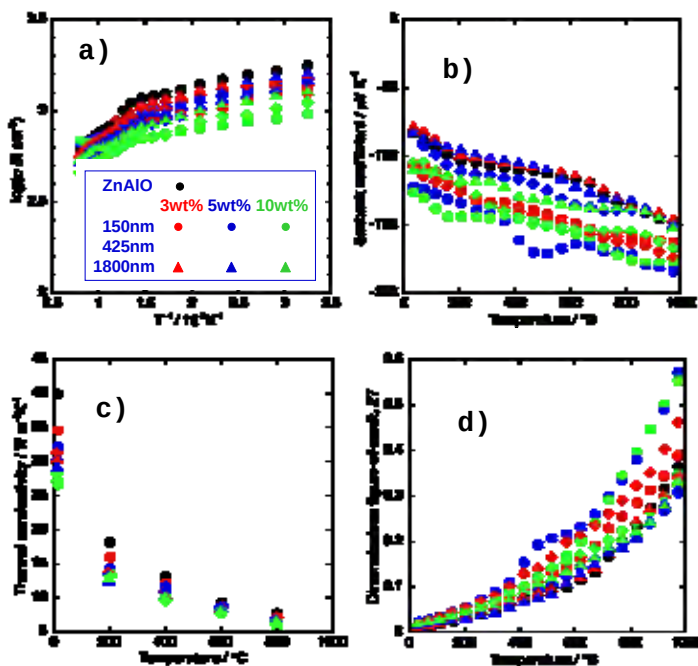


Figure 2: The a) electrical conductivity, b) Seebeck coefficient, c) thermal conductivity, and d) ZT values of neat Al-doped ZnO (ZnAlO) and those sintered with 3, 5, and 10wt% of 150, 425, and 1800 nm VFA. The samples were sintered for 5 h in flowing N_2 .

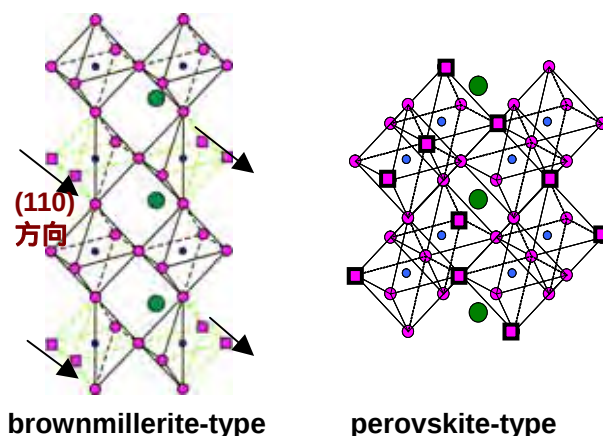
ミルを用いた湿式短時間混合により、ZnO 中の欠陥生成を抑制して VFA を良好に分散させることに成功した結果、1000 K において $ZT \sim 0.5$ 以上がコンスタントに得られ、図 1 に示すように最高で $ZT = 0.65$ を達成した。ZnAlO を含む従来の n 型酸化物に比べて 2 倍以上の ZT 値であり、実用的なバルク材料の性能を大幅に向上できる画期的な新技術として期待できる。150 ~ 1800 nm の各種 VFA を 3 ~ 10wt% 混合し、窒素中で 5h 焼結した場合の導電率 σ 、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ 、無次元性能指数 ZT の温度依存性を図 2 に示す。VFA サイズおよび添加量の増大に伴って σ も低下しており、現時点ではフォノン散乱のみの選択的増強は必ずしも実現していないが、焼結条件を選ぶことにより、例えば 150nmVFA-10wt%-10h 焼結試料では κ の低下が σ の低下を上回ることを見出した。結果として、当該試料で $ZT = 0.65$ が得られており、ナノボ

イド構造によるフォノン選択散乱の実現可能性を実証した。また、ナノボイド構造による S の増強現象については、まだその機構は明らかではないが、低エネルギー欠陥によるキャリアのエネルギーフィルタリングの可能性が示唆されており、ナノボイド構造の優れたアドバンテージとなり得る。

酸化物に不可避な酸素欠損のランダム化によるフォノン増強散乱

酸化物材料では、高温で必ず酸素欠損が生成する。この現象は、酸素の吸脱着に伴う伝導電子の消滅生成と p/n 型ドーピングとして知られており、酸化物半導体ガスセンサなどへの応用が古くから研究されているが、酸素欠損が酸化物の熱物性に及ぼす影響については全く知見がない。我々は、酸化物熱電材料の開発において、酸素欠損の熱物性への影響を知ることは極めて重要と考え、酸素欠損の秩序-無秩序転移に伴う熱伝導率の変化を検討し、これに基づいて酸化物ナノブロックインテグレーションにおけるフォノン散乱ブロックの新しい設計指針を提案した。

$SrCoO_{3-\delta}$ 系ペロブスカイト型酸化物は、大きな酸素不定比性を示す酸化物として知られており、特に Co サイトに Fe をドーピングすることにより、酸素空孔が (110) 方向に秩序配列した低温安定相斜方晶ブラウンミラライト型構造から、酸素空孔がランダムに分布した高温安定相立方晶ペロブスカイト型構造へ相転移



し、後者は酸素イオン伝導率の高い混合伝導体となるため、酸素分離膜などへの応用が期待されている。我々は、この構造相転移に伴うフォノン増強散乱の可能性を検討するため、種々の酸素分圧や温度から試料をクエンチして構造を凍結し、その熱拡散率をレーザーフラッシュ法で室温で測定することにより、測定温度の影響を排除して、酸素副格子の構造変化による熱拡散率の増減を抽出することに初めて成功した。なお、熱拡散率 α は熱伝導率 κ と $\kappa = \alpha C_p \rho$ で結ばれており、本研究の温度範囲では比熱 C_p と密度 ρ はあまり変化しないことから、 α は κ の変化を直接反映していると考えてよい。

図3は、同一の $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ 試料について、空气中で種々の温度 T_q から液体窒素中にクエンチした後、室温で測定した熱拡散率 α (●)のクエンチ温度 T_q 依存性である。試料は各 T_q からクエンチ後、1200℃で5h空气中でアニールし、再び室温での α 測定 (▲)に供された後、次の T_q からクエンチされるといふサイクルで測定した。クエンチ試料の α は、 T_q の上昇に伴って大きく変化しており、 $T_q = 300$ から800 にかけてほぼ1/2まで減少し、その後急激な増大に転じている。さらに、各クエンチ後のアニールにより、 α の値は毎回完全に一定の値を回復していることから、 T_q の変化に伴う α の増減は空气中でのアニールに対して完全に可逆的であることが明らかである。この α の T_q 依存性は、クエンチ試料のXRDパターンの T_q 依存性とよく一致しており、800からの急激な増大は秩序相ブラウンミラライト型が支配的になる挙動でよく説明される。一方、 $T_q = 300$ から800に至る α の減少は、300クエンチまではほぼペロブスカイト型単相であった試料中に、 T_q の上昇に伴ってブラウンミラライト相が出現し始める温度域に対応している。従って、ペロブスカイト相中にブラウンミラライト相の微小ドメインが生成することによってフォノンが効果的に散乱されているものと考えられる。なお、クエンチ試料の酸素量は T_q の上昇に伴って単調かつ直線的に減少しており、 α の T_q 依存性を全く説明できない。また、本来低温安定相であるブラウンミラライト相が高温で再出現する原因は不明であるが、高温XRDによるin situ測定でも同様の結果が得られており、このような相関係は従来の相図では報告されておらず、新しい知見である。

このように、高温からのクエンチにより構造を凍結して室温で熱拡散率を測定することにより、酸素空孔の秩序-無秩序転移に伴うフォノン散乱の顕著な増強を、熱拡散率のクエンチ温度依存性として初めて明確に捉えることに成功した。この結果は、酸化物熱電材料の開発における酸素欠損の影響の重要性を明らかにするものであると同時に、酸素空孔のランダム化や、欠損配列の異なる微小ドメインの形成など、アニオン副格子を利用したフォノン散乱ブロックの新規な設計指針を与えるものとして注目に値する。

希土類元素や異種アニオンのドーピングによるキャリア伝導ブロックの変調と新規酸化物熱電材料の探索

層状コバルト酸化物 NaCo_2O_4 に、酸化物としては優れた熱電性能が見出されて以来、低次元結晶構造や強相関電子系に対して、優れた熱電材料への期待が高まっている。 NaCo_2O_4 の電子伝導経路と考えられ

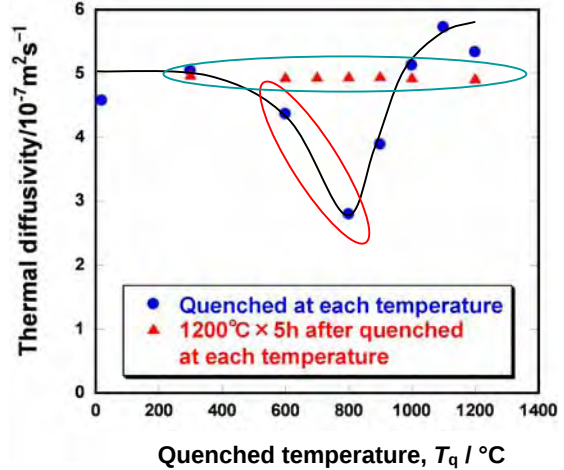


Figure 3: The thermal diffusivity of $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ as a function of quenched temperature, T_q .

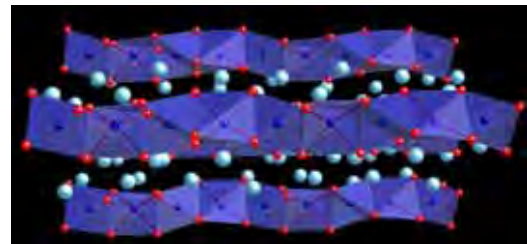


Figure 4: Quasi-1D crystal structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

ている CoO_2 層内では、Co イオンが三角格子配列しており、電子強相関によるスピンフラストレーションが NaCo_2O_4 の巨大熱電能の一因ではないかと言われている。同じ CoO_2 層を構造単位とする層状コバルト酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ は、 CoO_2 層と交互積層している岩塩層との間に b 軸長の不整合があるミスフィット格子系である。一方、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ は、図 4 に示すような擬一次元的結晶構造を持つコバルト酸化物で、 $\text{Co}(1) \cdot \text{O} \cdot \text{Co}(2)$ 一次元鎖の磁気特性に興味を持たれている。我々は、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の CoO 一次元鎖が Ca イオンを介して六方対称に配列しており、一次元鎖と平行な方向 (c 軸方向) から見た Co イオンの配列がやはり三角格子であることに着目し、一次元鎖同士をつないでいる Ca イオンを f 電子の局在スピンを持つ希土類元素で置換することによって、新たな熱電物性の発現を検討した。図 5 は Ca サイトに Gd、Tb、Dy、Ho を 3mol% ドープした試料の ZT の温度依存性である。希土類ドーピングによって導電率は余り変化しないが、ゼーベック係数は 850K 以上で希土類ドーブ試料が無置換試料を上回り、Ho ドープ試料で最大となった。さらに、ドーブした希土類の原子量が大いほど熱伝導率が減少するため、高温での熱電特性は希土類ドーブにより大幅に向上し、5mol% Ho ドープ試料で $ZT = 0.24$ が得られた。これは擬一次元系 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ では最大の性能指数である。

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 系への希土類ドーピングをミスフィット系 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ に拡張した結果、高温で導電率はわずかに減少するものの、擬一次元系 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ と同様に高温でゼーベック係数が増大し、さらに熱伝導率が希土類ドーブ量に対応して顕著に減少するため、熱電性能は図 6 のように高温で大幅に向上し、Ho ドープ試料において最高で $ZT = 0.37$ が得られた。

擬一次元系 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ におけるスピン秩序を図 7 に示す。CoO 一次元鎖は、 $\text{Co}(1)\text{O}_6$ 八面体と $\text{Co}(2)\text{O}_6$ 三角プリズムが交互に連なっており、Co(2) の磁気モーメントの方が大きいので、一次元鎖内での強磁性的秩序は鎖全体としてフェリ磁性的強磁性をもたらす。この一次元鎖が、鎖間で反強磁性的に相互作用していると考えられている。Ho ドーピングによって、直流磁化率測定における 25K 以下の AF ピークが顕著に増大するため、一次元鎖間の反強磁性相互作用が増強されていると結論された。三角配列した一次元鎖間の反強磁性的相互作用はスピンフラストレーションをもたらすはずであるが、これと高温での熱電性能の向上との関連は現時点では明らかではなく、今後の

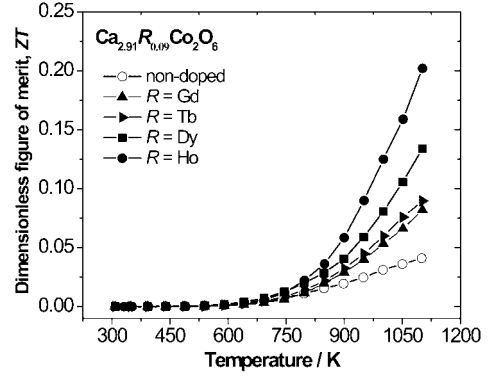


Figure 5: The dimensionless figure-of-merit, ZT , of $(\text{Ca}_{0.97}\text{R}_{0.03})_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) quasi-1D oxides as a function of temperature.

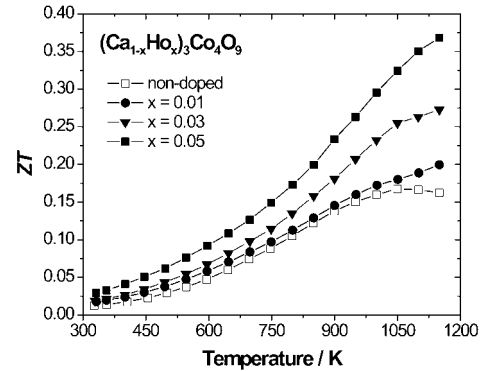


Figure 6: The dimensionless figure-of-merit, ZT , of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0.01 - 0.05$) misfit layered oxides as a function of temperature.

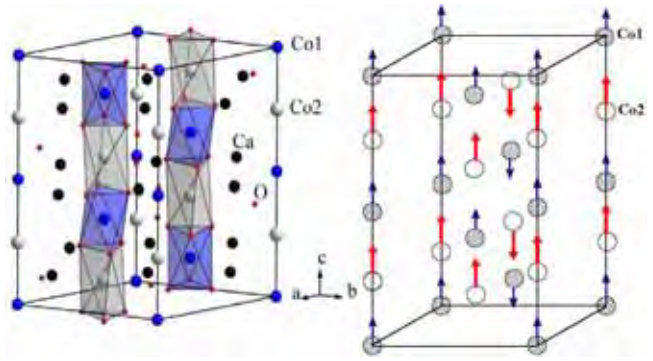


Figure 7: The crystal (left) and magnetic (right) structures of quasi-1D oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

検討課題である。

また、 NaCo_2O_4 への F ドーピングに成功し、O サイトへの F の置換固溶により、a 軸長と格子体積が減少し、c 軸長が増大することを見出した。熱電物性としては導電率の低下が大きく、熱電性能の向上には至らなかったが、F イオンによる配位子場の増強が期待される。その他、新規 n 型酸化物材料の探索として、ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (A = Sr, Ca; B = Fe, Mn; B' = Mo) や層状 Fe 酸化物 LnFe_2O_4 (Ln = 希土類) などについて検討を行った。

分子鋳型を用いた量子井戸構造酸化物の自己組織的合成と熱電変換素子への応用

熱電材料で 2D や 1D の量子井戸構造を形成すると、電子の量子的閉じ込め効果と界面でのフォノン散乱によって、熱電性能が数～数十倍にも向上することが理論的に予測されている。我々は、分子鋳型を用いた電解析出法による層状コバルト酸化物の自己組織合成を行うため、まずカウンターカチオンとして K^+ や $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ を含む Mn 酸化物薄膜を電解酸化合成した。カウンターカチオン共存下で

Mn 水溶液を +1.0V vs. Ag/AgCl の条件で定電位電解酸化することにより、層間隔 7.3 (K^+) や 16.7 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$) の層状 Mn 酸化物の c 軸配向薄膜を白金電極基板上に得た。この層状 Mn 酸化物の骨格構造は MnO_6 八面体が稜共有

した 2 次元 MnO_2 層で、層状 Co 酸化物の CoO_2 層と構造的に同一である。さらに $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ などの界面活性剤共存下で同様に電解酸化を行うことにより、図 8 に示すような極めて規則性の高い層間隔 32.6 のマンガン酸化物超格子薄膜を得ることに成功した。中心金属を Co に変えた試料の合成にも成功しており、今後は Co 酸化物超格子薄膜の合成と熱電物性評価を行う予定。

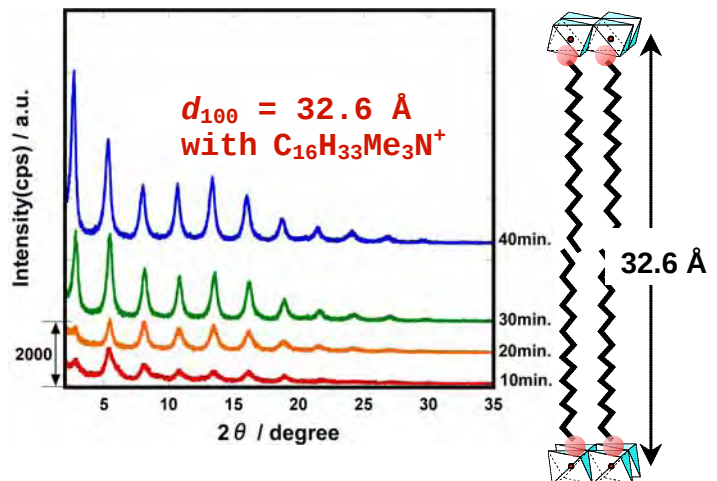


Figure 8: XRD profiles and a schematic illustration of layered Mn oxide superlattices synthesized by electrodeposition at +1.0V vs. Ag/AgCl from an aqueous solution in the presence of $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ as a molecular template.

【成果の位置付けや類似研究との比較】

熱伝導率を低減する手法として多孔質化は極めて一般的であるが、通常の多孔体は連続した開気孔が多数存在するため、電気伝導経路を確保することが困難であり、導電率が著しく低下する。本研究成果は、緻密マトリックス内部に極めて微細な独立閉気孔を均一分散したナノボイド構造が、電気的特性を保持したまま熱伝導率を低減するという困難な工学的課題に対して有効であることを示した点で、意義が極めて高い。

本研究成果の特異性を示す一つの例として、通常の多孔体における相対密度と熱伝導率の理論的關係が成立していない点が挙げられる。多孔体の熱伝導率を記述する理論的モデルは多数提案されているが、連続した母相中に粒子状の空気(第二相)が分散する複合体については、母相の熱伝導率 κ_s > 空気の熱伝導率 κ_a である場合には、いずれのモデルにおいても複合体の熱伝導率 κ_c は相対密度に正比例してほぼ直線的に減少する。図 9 は、よく知られた理論的モデルである Russell の関係式と比較して、本研究で得られたナノボイド構造 ZnO の熱拡散率 α と熱伝導率 κ の相対密度依存性を示しているが、通常の多孔質 Al_2O_3 の κ は理論とよく一致するのに対し、本研究で得られたナノボイド ZnO では、

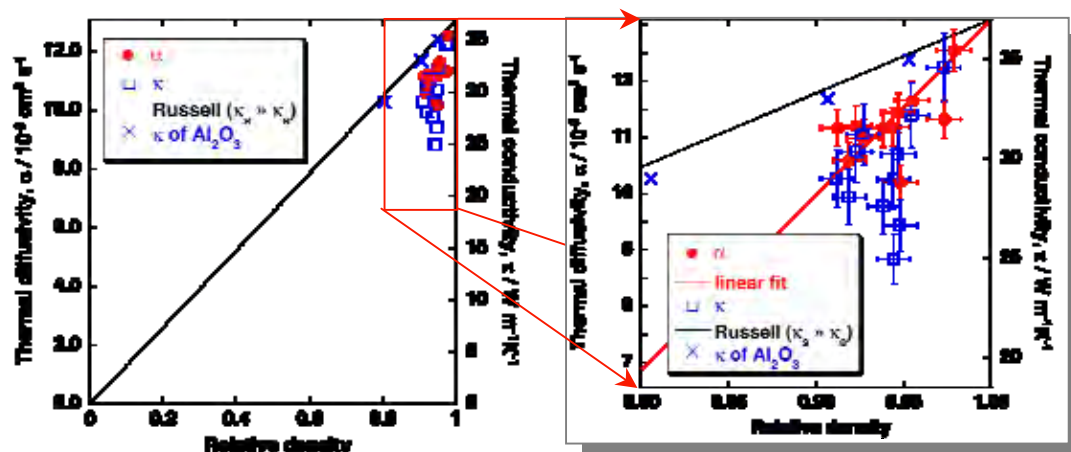


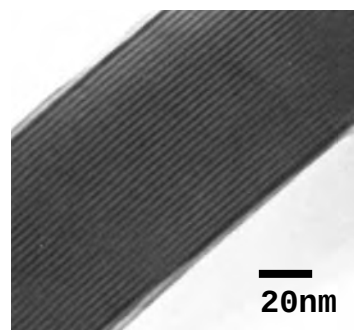
Figure 9: The thermal conductivity and thermal diffusivity of nanovoid ZnAlO in comparison with a conventional κ -porosity relation for porous materials by Russell. Crossed symbols denote experimental results for conventional porous Al_2O_3 .

α も κ も理論より著しく急激に減少しており、特に α については傾きの大きい良好な直線関係が認められる。これらの結果は、ナノポイド構造のフォノン散乱能が従来の多孔質構造に比べて顕著に大きいことを示唆している。熱電材料の研究分野でも多孔質構造の研究例は少なくないが、本研究のように conventional な κ -porosity 関係に従わない結果が得られたケースは他に例がなく、従来の多孔体とは一線を画する真にナノレベルの多孔質構造制御手法と言える。

最近の酸化物熱電材料研究の主流は、強相関電子系を持つとされる Co 系層状酸化物であり、高温超伝導体などを専門とする物性物理学者の参入も多数見られるが、これらの研究の対象は主として酸化物の電子物性に関するもので、酸化物におけるフォノンの輸送特性を積極的に制御しようとする試みは乏しい。格子の振動特性は物質固有のものと考えられていること、またそれを劇的に変化させるような(電子系における強相関のように)エキゾチックな可能性はないと考えられていることがその理由であろう。しかし、図 3 に示した熱拡散率のクエンチ温度依存性は、金属酸化物がイオン性結晶であるが故に、カチオン副格子の配列は殆ど不変のまま(実際には対称性などに変化はある)アニオン副格子のみの構造変化によって、熱伝導率 κ が1/2にまで減少することを実証している。これは熱電変換の性能指数 $Z = S^2 \sigma / \kappa$ 、従ってエネルギー変換効率 η の2倍増を意味する極めて重大な結果であり、同時に、従来の化合物熱電材料ではあり得ない材料設計指針が酸化物には存在することを意味する。本研究で得られた成果は、酸化物特有のアニオン副格子の構造と動的挙動を制御することによるまったく新しい熱電材料設計指針であり、この点で学術的・工学的独創性が極めて高い。酸素欠陥が熱と電子の輸送過程をどのように散乱するか、については、現在までまったくと言っていいほど判っておらず、類似する研究は国内外ともに存在しない。

擬一次元構造コバルト酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 、ミスフィット構造層状コバルト酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ともに、研究例は多数存在する。希土類ドーピングも、特に後者については軽希土類を中心に行われているが、重希土類のドーピング例は少なく、なかでも擬一次元系 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ への重希土類ドーピングを磁気特性の観点から検討した例はない。スピンフラストレーション系における強磁性的相互作用を増強する一手法としての可能性がある。ただし、低温で観察される磁性と高温での熱電特性との関係は明確に示されておらず、今後の検討課題となっている。

量子井戸構造熱電材料については、金属 Bi や Bi_2Te_3 などを用いた検証実験が米国を中心として始まっている



が、酸化物熱電材料による量子井戸構造の構築例は世界的にも殆どない。我々のグループでは既に、分子集合体を鋳型とした液相法により、右図のように高度に規則化した金属酸化物ナノ超格子を粉体としてバルク量で合成することに成功しており、今回の成果はデバイス化を睨んで配向超格子薄膜の基板上積層へと展開させたものである。酸化物超格子薄膜については、本CRESTの名大グループがレーザービームエピタキシー法で合成したSrTiO₃薄膜界面に形成される2D電子ガスについて優れた熱電性能を見出しているが、このような量子井戸構造超格子を自己組織的に形成した例は酸化物・非酸化物を問わず国内外とも過去に例がない。酸化物熱電材料ならびに自己組織化低次元ナノ構造酸化物の両者を知悉した我々のグループならではの成果と言える。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究で開発したナノボイド構造熱電材料の構築技術は、酸化物をはじめとして、酸化物雰囲気あるいは不活性雰囲気での焼結法で合成可能な多くの材料に適用可能であり、実用的なバルク材料の性能を大幅に向上可能な画期的新技術として期待できる。本手法に関する基本特許は、日本および米国についてはすでにJST経由で出願済みであり、今後はEU圏への指定国移行を検討する。ナノボイド形成に用いるVFAのサイズと量の効果については、右図のような定性的な傾向が得られている。ゼーベック係数 S についてはVFA量の依存性が小さいため、高い σ と低い κ を両立しうる中庸なVFA量において、大きなゼーベック係数を得るためにVFAのさらなる微細化を指向すべきであるという方向性が読み取れる。

今後はZnO以外の高熱伝導性酸化物熱電材料、例えばSrTiO₃などへの適用を検討すると共に、従来型の多孔体とは異なるフォノン散乱機構の起源の解明により、多孔体の応用分野に新しい展開がもたらされると期待される。ナノボイド化によるゼーベック係数の増強については、低エネルギーキャリアのエネルギーフィルタリングが示唆されるものの、詳細は依然不明であり、理論分野と連携した研究の深化が望まれる。本研究期間中にナノボイド構造ZnOが達成した最大の ZT は1000において0.65であり、p型酸化物材料に比べて見劣りしていたn型酸化物の欠落を充足するのに十分な性能である。使用条件による劣化や経年変化については今後のさらなる検討が必要だが、酸化物熱電モジュールを構成するpnペアの顔ぶれがようやく揃いつつあるとみることができ、特に発電効率よりも出力当たりのコストが重要となる廃熱回収用の酸化物モジュールの開発に一層拍車がかかるものと期待される。

酸化物における酸素欠損の熱物性への影響を初めて明らかにしたことにより、酸化物熱電材料開発における熱伝導設計に革新的な進歩をもたらすと期待される。さらに、熱電分野以外でも酸化物における熱輸送が重要となる化学産業分野・例えば原子力発電の燃料棒の伝熱設計など・においても重要な知見を提供する可能性がある。酸素欠損をactiveに利用した熱電材料設計は今後の課題であり、温度や雰囲気に対する依存性にどのように対処するかなど課題は多いが、イオン結晶におけるアニオン副格子の構造制御というアイデアは新しい材料設計指針を与えるものと期待される。

擬一次元構造コバルト酸化物Ca₃Co₂O₆やミスフィット構造層状コバルト酸化物Ca₃Co₄O₉への重希土類ドーピングでは、いわゆる「重い電子系」で観測されるような、局在f電子と伝

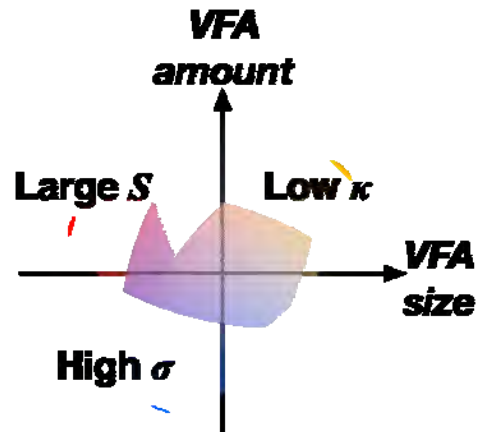


Figure : A schematic chart of the qualitative dependence of the thermoelectric parameters S , σ , and κ on the size and amount of VFA for nanovoid structure formation.

導電子の相互作用による輸送エントロピーの増大は顕わには認められていないが、その一方で特に熱伝導率が顕著に減少しており、CoO 一次元鎖間サイトや岩塩ブロック層など、ナノブロックインテグレーションにおけるフォノン散乱ブロックの設計について一般性の高い指針を与えている。さらに、ごく最近の成果として $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ への Ga ドーピングにより焼結体内部の異方性粒成長が顕著に促進され、導電率とゼーベック係数の双方が増大するという結果が得られており、多結晶体の性能を単結晶に近づけるアプローチの一つとして期待できる。

大面積化が容易な電気化学的手法によって白金基板上に析出した酸化物超格子薄膜は、カウンターカチオンのアルキル鎖が長いほど安定かつ均一な膜が得られる。これらの超格子薄膜は粘着テープ等に容易に転写可能であり、図 10 に示すように非常に柔軟性に富んでいるので、フレキシブル基板や有機デバイス等への応用も容易であると期待される。



Figure 10: A photo of self-assembly Mn oxide superlattice thin film electrodeposited on the Pt working electrode followed by transferring to an adhesive tape. Large faults seen in the film are due to rough handling of the film before transferred to the tape.

3.3 新規酸化物熱電半導体とそれらに関連した化合物熱電半導体の創製(東北大学 梶谷グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

本グループは酸化物熱電半導体の熱電性能に関する理論研究と性能向上、および新材料探索を主な研究の柱としている。研究に先立ち、次の研究項目を挙げた。

1. 強相関電子系熱電半導体の有限温度での性能評価に関する理論的アプローチ
2. 非複合系新規熱電性コバルト酸化物半導体の探索と創製
3. 複合結晶系新規酸化物熱電半導体の探索と創製
4. 無毒性新規n型熱電酸化物半導体の探索と創製
5. 高性能人工多層膜熱電半導体の作成と性能改善法の探索
6. 多結晶熱電半導体の結晶性・電気伝導性の材料学的アプローチによる改善
7. 希土類元素を含む重い電子系熱電半導体の探索と評価

それぞれの研究項目に対して実施した研究内容を報告する。

1. 強相関電子系熱電半導体の有限温度での性能評価に関する理論的アプローチ

(小椎八重 航(金属材料研究所、仙台電波工業高等専門学校)担当)

我々は、遷移金属酸化物に代表される強相関電子系に対し、電子がイオン内で持っていた自由度(スピン及び軌道)を伴った伝導現象を理論的に調べ、固体の熱電応答を利用した熱電材料開発の新たな指導原理の構築を行ってきた。我々が導いた、遷移金属酸化物に対する高温でのゼーベック係数の一般式は次のとおりである：

$$Q = -(k_B/e) \ln g_e + (k_B/e) \ln g_h - (k_B/e) \ln [n_h / (1 - n_h)], \quad (1)$$

ここで、 n_h はホール濃度を示し、 g_e および g_h は電気伝導に関するイオンのうち正孔を含むものと含まないものの縮退度である。その縮退度は、スピンと軌道自由度により決まる。すなわち(1)式は、内部自由度(スピン及び軌道)を引きずりながら結晶内を伝播する電気伝導(電荷の流れ)に伴うエントロピーの流が、熱起電力(ゼーベック効果)を与えていることを示している。この理論は、3d 遷移金属酸化物に限らず、ロジウムなど 4d 遷移金属を含む化合物においてもよく成り立つことが実験的に確かめられている。

	g_e / g_h	$-(k_B/e) \ln(g_e/g_h)$
$\text{Ti}^{3+}(3d^1), \text{Ti}^{4+}(3d^0)$	6 / 1	-154 $\mu\text{V/K}$
$\text{V}^{3+}(3d^2), \text{V}^{4+}(3d^1)$	9 / 6	-35 $\mu\text{V/K}$
$\text{Cr}^{3+}(3d^3), \text{Cr}^{4+}(3d^2)$	4 / 9	70 $\mu\text{V/K}$
$\text{Mn}^{3+}(3d^4), \text{Mn}^{4+}(3d^3)$	10 / 4	-79 $\mu\text{V/K}$
$\text{Co}^{3+}(3d^6), \text{Co}^{4+}(3d^5)$	1 / 6	154 $\mu\text{V/K}$
$\text{Rh}^{3+}(4d^6), \text{Rh}^{4+}(4d^5)$	1 / 6	154 $\mu\text{V/K}$

表1. スピンと軌道縮退が導く熱起電力。

表1は、様々な遷移金属酸化物におけるスピンと軌道縮退が導く熱起電力、すなわち式(1)の g_e および g_h を含む項の値をまとめたものである。この表が示すように、スピンや軌道自由度を用いて巨大な熱起電力を得るためには、縮退度 g_e と g_h の差が大きい材料を用意すればよいことがわかる。

遷移金属酸化物の特徴の一つに、その結晶構造の多彩なことが挙げられる。表1. を参照することにより、複数の異種の遷移金属を含む化合物には、それぞれの遷移金属単体を含む化合物の特徴の組み合わせ、あるいは相乗効果による熱電特性の向上が期待さ

れる。我々は、複数の遷移金属を含む化合物を想定し、その熱電応答を理論的に調べた。

複数の異種の遷移金属を含む系では、縮退度が遷移金属の局所的な電子状態に依存する。この場合の熱起電力の式は複雑な形をとるが、キャリアー濃度を 50% に採ったとき、その表式は、各遷移金属の縮退度を用いた (1) 式の平均となることが示される。これはまた、スピンと軌道自由度に起因するエントロピー流が熱起電力を与えることの現われである。

強相関電子系の典型であるコバルト酸化物が示す磁性と伝導の異常は、巨大な熱起電力に限らない。寺崎らが発見した巨大熱電応答を示すコバルト酸化物 Na_xCoO_2 では、異常な Hall 効果が観測されている。この系のホール係数 R_H は正で、200K 以上の温度領域では線形の温度依存性を示し、500K 付近では、ついに古典的な伝導理論の予測値の実に 8 倍近い巨大な値に達する。この極めて異常な振る舞いは、全く新たな熱磁気応答の発現とその応用を予期させる。

コバルト酸化物 Na_xCoO_2 の伝導は、辺共有した CoO_6 八面体から形作られる CoO_2 層が含む Co イオンの t_{2g} 軌道が織り成す電子系が担っている。我々は、 t_{2g} 軌道と酸素の $2p$ 軌道の π 結合を通じた飛び移り積分が籠目格子を形成し、 CoO_2 層の格子構造は t_{2g} 軌道の縮退を反映した 4 つの籠目格子に分解されることを見出した。図 1 を見て欲しい。(a) で、黄色く色取りした八面体の xy もしくは zx 軌道にある電荷キャリアーは、酸素の $2p$ 軌道との π 結合を通じた飛び移り積分を通じて運動することができる。この運動の軌跡を追うことで (c) に示したような籠目格子が出来上がる。この格子構造は、電子系の熱磁気応答において重要な役割を果たす。

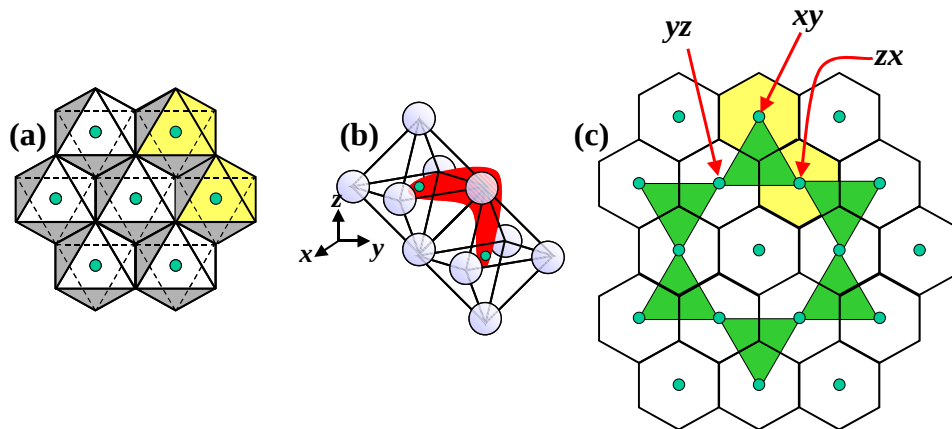


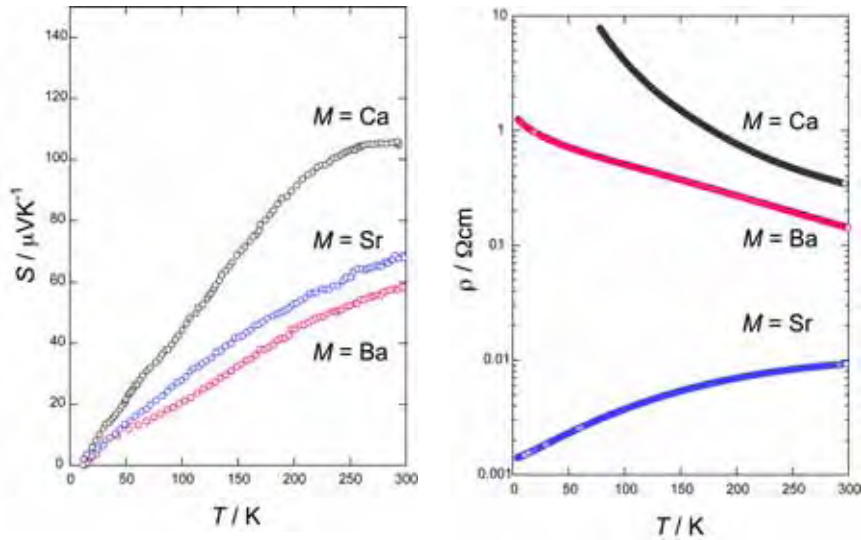
図 1. CoO_2 層と籠目格子。(a) CoO_6 八面体からなる CoO_2 層。八面体の中心に Co イオンがある。(b) 辺共有する CoO_6 八面体。図(a)の黄色で示した CoO_6 八面体が、互いの辺を共有する様子を示している。白丸は酸素イオンを示している。(c) CoO_2 層における籠目格子。

我々は久保公式を用いて、 CoO_2 層の熱磁気効果を調べた。ホール効果やネルンスト効果など、伝導の磁場応答を与えるのは、格子上の「閉じた経路」を運動する電子である。「閉じた経路」が三角形を描くとき、高温の極限で R_H に線形の温度依存性が導かれる。三角格子の上には、三角形の「閉じた経路」だけでなく、ひし形や台形の「閉じた経路」を含んでおり、これらは R_H の線形の温度依存性を壊す。籠目格子は、ひし形や台形の「閉じた経路」を含まない。実験で観測される R_H の温度依存性そしてその符号は、我々の理論によると、電子雲の形、すなわち軌道自由度を反映した結果であると理解される。また、 R_H が線形の温度依存性を示すとき、ネルンスト効果の係数は温度に反比例することが理論的に予想される。この予想に対する実験的な検証が待たれる。

2. 非複合系新規熱電性コバルト酸化物半導体の探索と創製

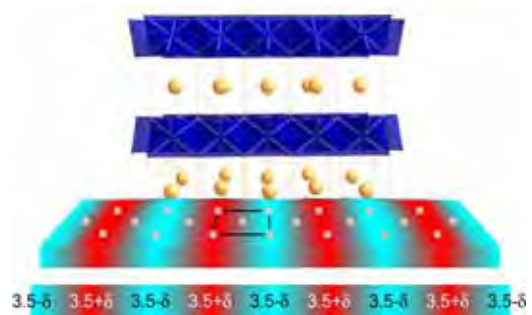
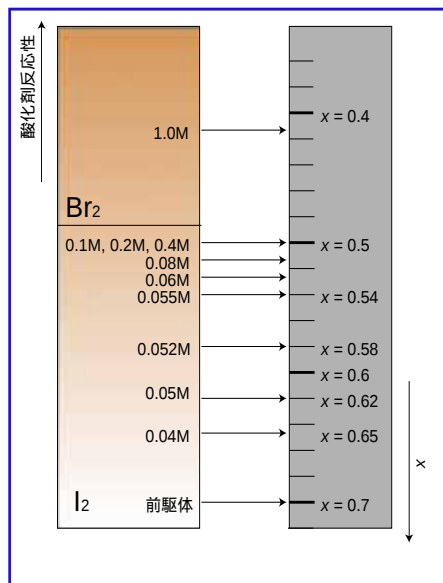
○ 固相イオン交換法による新規層状コバルト酸化物の創製

$\gamma\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ にアルカリ土類硝酸塩 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を混合して空气中 310–400 の範囲で 48 時間反応させることにより、Na がアルカリ土類で置換された $\text{M}_{0.35}\text{CoO}_2$ を合成することに成功した。このうち、 $\text{M} = \text{Sr}$ 試料は金属的伝導性を示し、 $\gamma\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ と同程度の熱電特性を示すことが明らかになった。



○ $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ における Na 量の精密調製法の開発

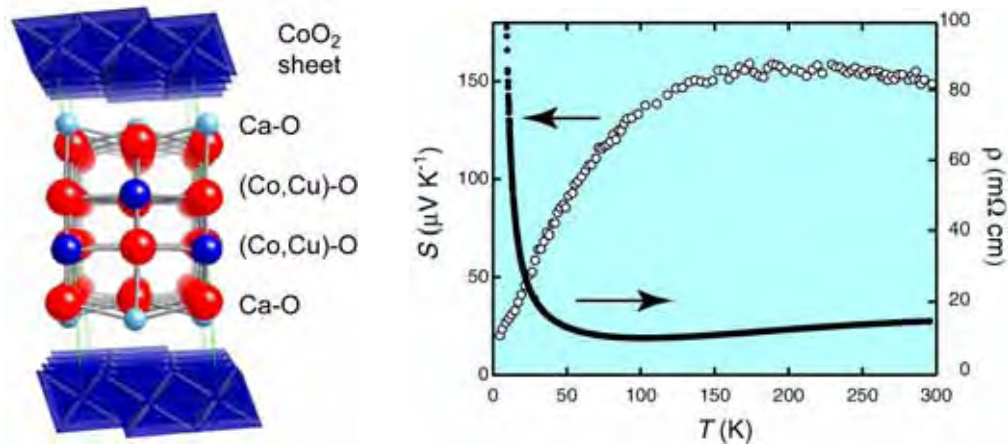
$\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 系は x の値を変化させることにより多彩な物性が発現することが知られている。本研究では、前駆体の $\gamma\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ に I_2 あるいは Br_2 を作用させてそれらの酸化剤の濃度を変化させることにより、 x の値を再現性良く、かつ精密に変化させる手法を開発した。また、この方法で合成された $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ が、電荷秩序温度 (T_{CO}) 以下で、コバルトイオンの電荷が1次元ストライプ秩序を持って整列することを構造解析から初めて明らかにすることに成功した。



3. 複合結晶系新規酸化物熱電半導体の探索と創製

○ ミスフィット型層状コバルト酸化物の探索

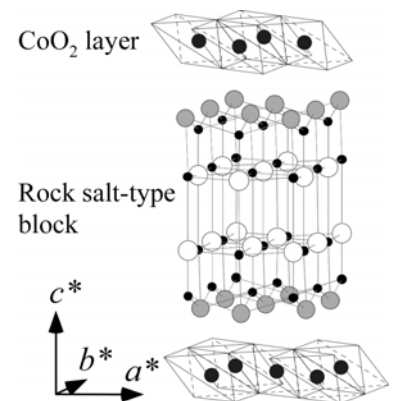
ブロック層の概念を用いて、新規4層型ミスフィット型層状コバルト酸化物の創製を試みた。ブロック層を M^{n+} と表せば、層状コバルト酸化物の一般式は M_xCoO_2 ($0 \leq x \leq 1$) と表される。p 型物質として大きな出力因子を実現させるためには、コバルトイオンの形式価数をおおよそ $+3.1 \sim +3.3$ の範囲に保つ必要がある。つまり、 n/x の値を $+0.7 \sim +0.9$ に調整する必要がある(価数条件)。3層型の典型的な化合物 $[Ca_2CoO_3]_{0.62}CoO_2$ では、ブロック層 $[Ca_2CoO_3]$ の価数は価数条件を満たしているが、同じイオンだけで4層のブロック層を安定化させるためには、ブロック層の価数は大きすぎる。そこで、コバルトとイオン半径がほぼ等しく価数の小さい銅でコバルトを部分置換したところ、 $[Ca_2(Co_{0.65}Cu_{0.35})_2O_4]_{0.63}CoO_2$ 組成の新規4層型ミスフィット型層状コバルト酸化物が発見された。この化合物の熱電特性は、 $[Ca_2CoO_3]_{0.62}CoO_2$ と同程度であることが明らかになった。



○ 高分解能電子顕微鏡法によるミスフィット層状酸化物の結晶構造解析

電子回折および高分解能電子顕微鏡法を用いて、藤嶋研究領域河本班早稲田大寺崎グループおよび東北大梶谷グループで合成されたミスフィット層状酸化物の結晶構造解析を行った。この解析方法の特徴は、単結晶・粉末回折法と比較して、定量性は高いものの、局所構造解析が可能なのが挙げられる。熱電変換材料の輸送特性は、回折法から得られる平均構造だけでなく局所構造との相関も強いと考えられるので、局所構造解析は非常に重要な知見を与えてくる。

本研究で対象としたミスフィット化合物の共通点は、 CdI_2 型層 $(Co,Rh)O_2$ 層を持ち、その層間に存在する岩塩層(1~4層)が存在することである。

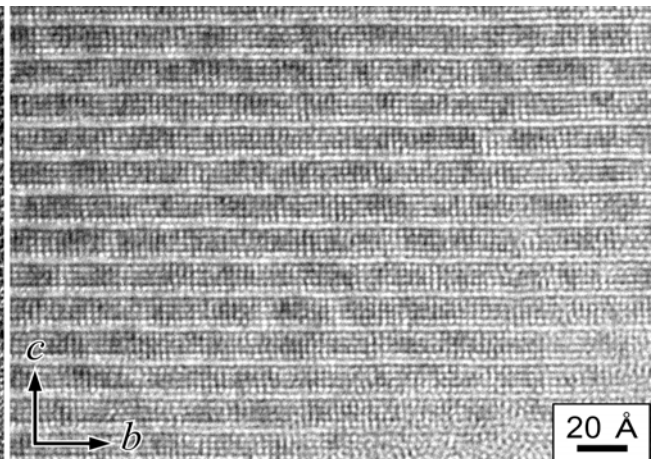
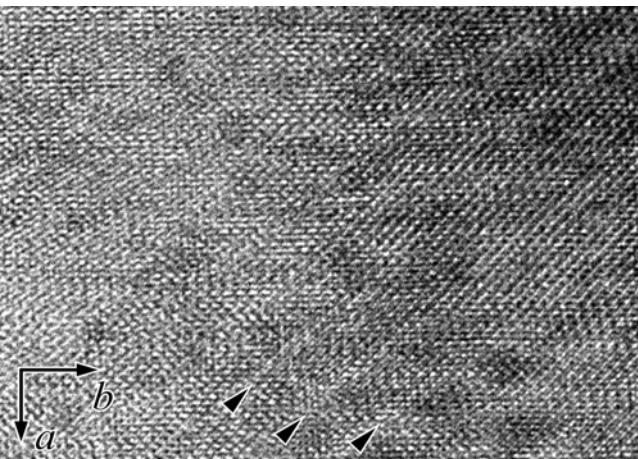
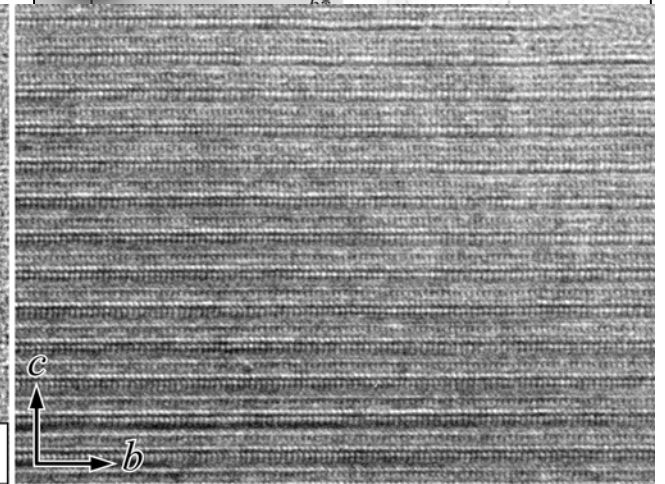
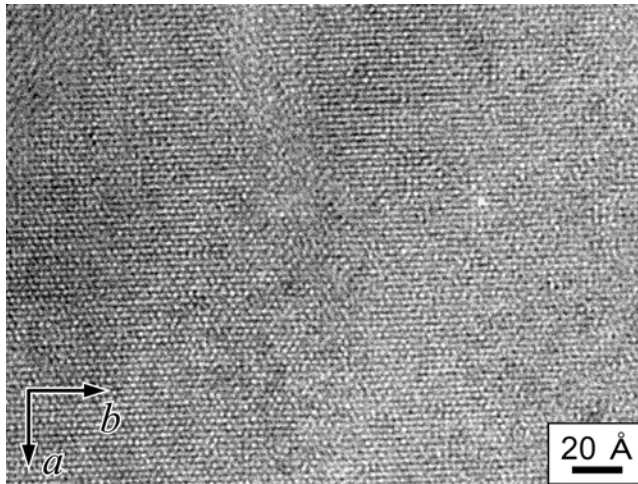
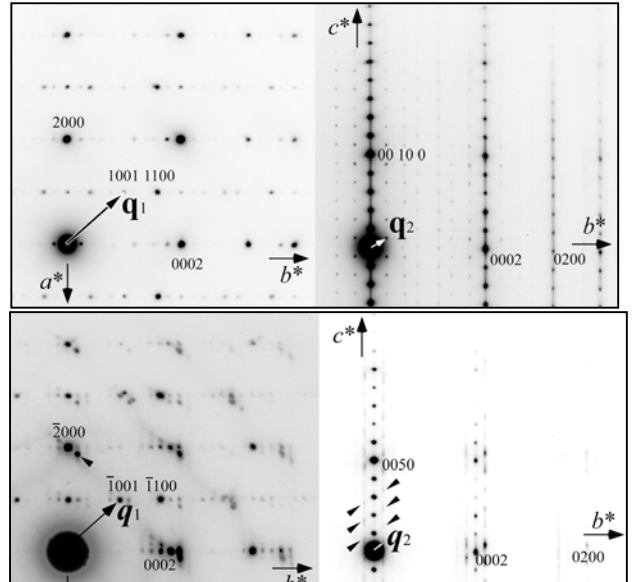


(a) Bi-Sr-Rh-O 系

部分構造ユニットの格子定数から求めたミスフィット比と酸素を含めた精密化学組成から、構造式を $[(\text{Bi}_{1-x}\text{Rh}_x)_2(\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}_{4+\delta}]_{0.63}\text{RhO}_2$ ($x=0.077$, $y=0.016$, $\delta=0.46$)と決定した。電子回折パターンに、通常の3次元格子に対応する逆格子ベクトルのほかに2つの変調ベクトル q_1, q_2 を見出し、その結果 Bi-Sr-Rh-O 結晶が、5次元結晶であることを明らかにし、超空間群を決定した。 b - c 面の高分解能像は、岩塩層だけでなく、これまで非常に構造的に安定であると考えられていた伝導層である CdI_2 型 RhO_2 層においても、原子配列に著しい変位変調があることを示唆している。この変位変調が電気伝導性および熱伝導性に大きく寄与していると考えられる。

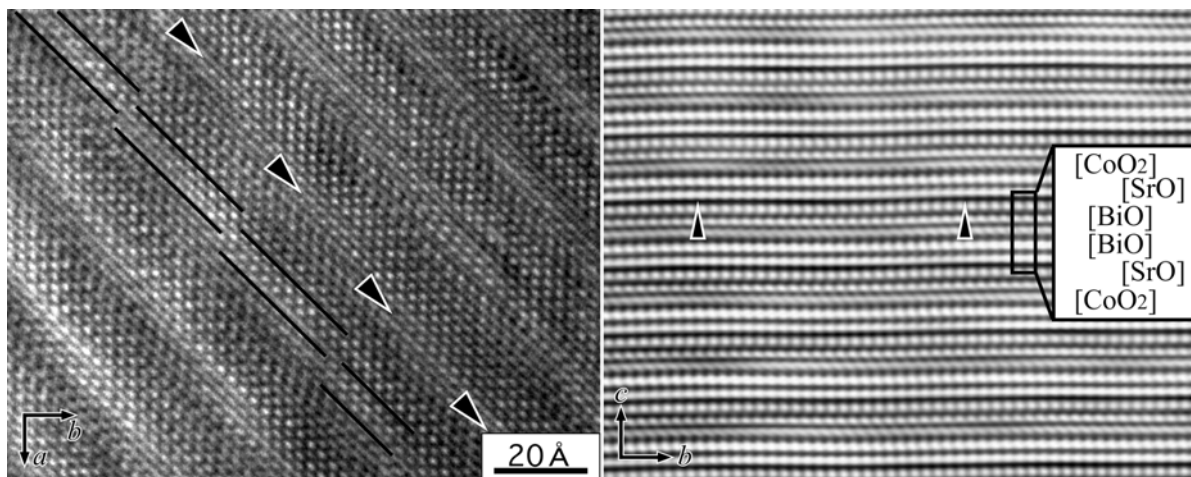
(b) Bi-Ba-Rh-O 系

構造式は $[(\text{Bi}_{1-x}\text{Rh}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}_{4+\delta}]_{0.56}\text{RhO}_2$ ($x=0.037$, $y=0.047$, $\delta=0.39$)で、2つの変調ベクトルを持つ5次元結晶である。また、部分的に diffuse 状の回折強度が現れることを指摘し、実空間上の原子配列の乱れ (shear 構造) との関連性について明らかにした。



(c) Bi-Sr-Co-O 系

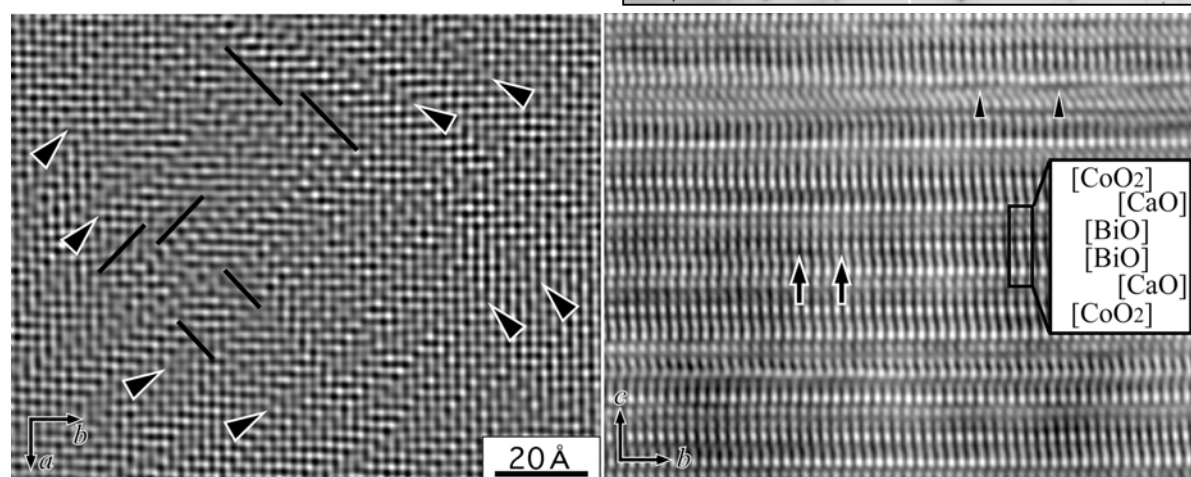
構造式は $[(\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x)_2(\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}_{4+\delta}]_{0.56}\text{CoO}_2$ ($x=0.042$, $y=0.128$, $\delta=0.50$)である。Bi-Sr-Co-O 結晶は、 b - c 面内に変位型変調を持ち、さらに a - b 面内にも martensite 構造によく見られる discommensuration 構造をもつ。



(d) Bi-Ca-Co-O 系

構造式を $[(\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Ca}_2\text{O}_{4+\delta}]_{0.58}\text{CoO}_2$ ($x=0.016$, $\delta=0.51$)と決定した。 a - b 面の電子回折パターンに現れる Huang 散乱は、 a - b 面で少しずつ回転している domain 構造によるものである。

上記3つのBi系化合物と同様に、5次元結晶であり、 b - c 面内に変位型変調構造を持つ。



本研究で構造解析した化合物は、 CdI_2 型層 $(\text{Co,Rh})\text{O}_2$ 層 (三角格子) とその層間に存在する岩塩層 (四角格子) が、一軸方向に非整合性を持ちながら積層した結晶群である。幾何学的にフィットしない部分構造ユニットが謂わば無理やり積層しているために、

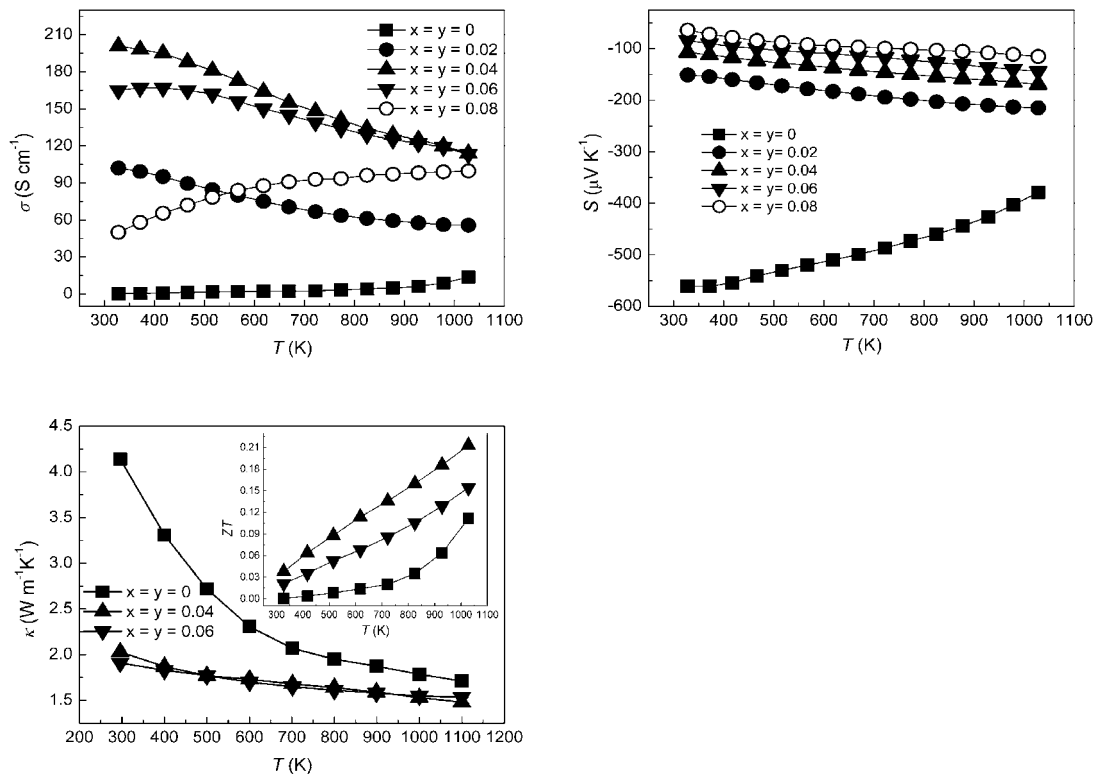
結晶は歪み場を内包していることになる。Bi-Ba-Rh-O, Bi-Sr-Co-O-, Bi-Ca-Co-O で観察された a - b 面での特徴的な原子配列は、その結晶中に存在する歪み場を緩和させるメカニズムによって発現したものである。

4. 無毒性新規 n 型熱電酸化物半導体の探索と創製

○ 部分置換されたペロブスカイト型マンガン酸化物の熱電特性

希土類で部分置換された CaMnO_3 は優れた n 型の熱電特性を示すものの、熱履歴により容易に破壊が生じる欠点があった。本研究では、この問題を克服するべく、Ca サイトを Bi で、かつ Mn サイトを V で部分置換した $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{3-\delta}$ の合成を試み、その結晶構造解析と熱電特性の評価を行った。

合成実験の結果、 $0 \leq x = y \leq 0.08$ で単相試料が得られた。 CaMnO_3 の焼結には一般に 1300 以上の温度を要したが、本置換試料は 1200 程度でも充分な焼結密度が得られた。最も高い熱電特性が得られたのは、 $x = y = 0.04$ の試料で、1050 K において $ZT = 0.21$ を示すことが明らかになった。さらに、 CaMnO_3 と比較して、繰り返し熱履歴による強度も格段に上昇していることが明らかになった。



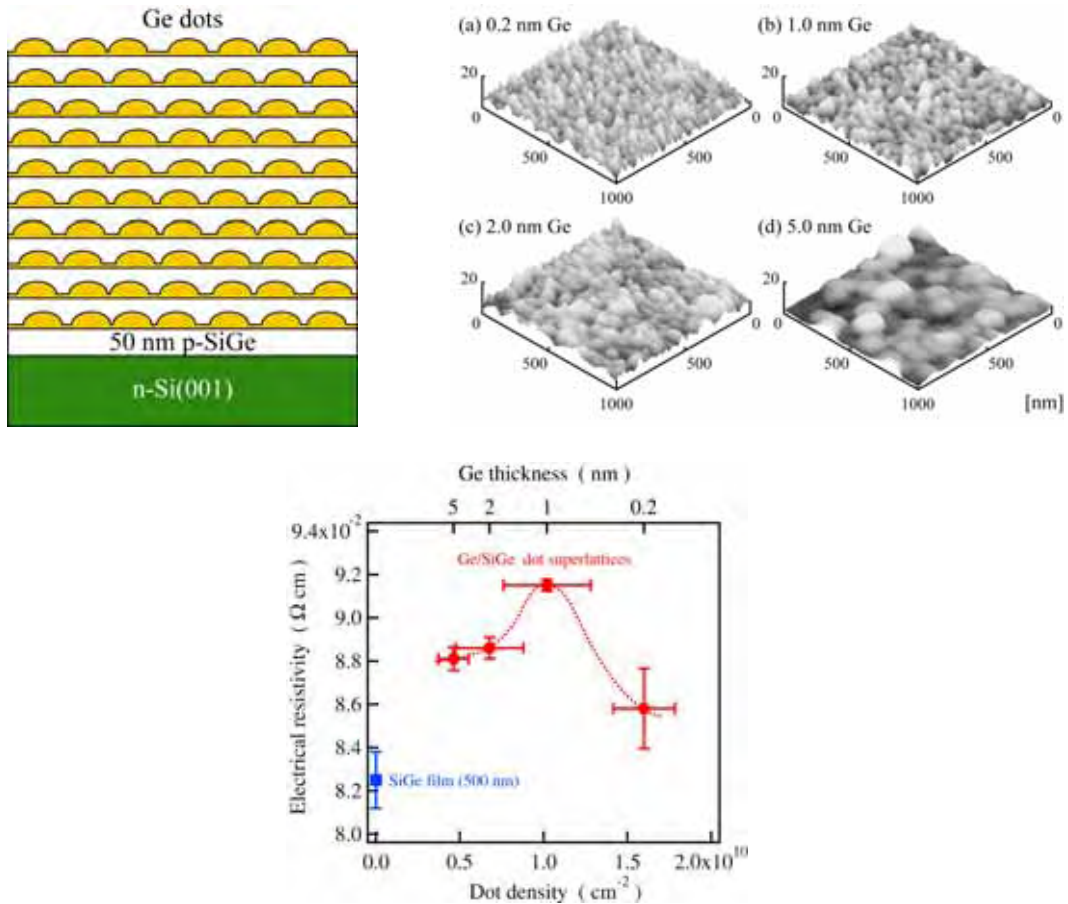
5. 高性能人工多層膜熱電半導体の作成と性能改善法の探索

○ Ge/SiGe 量子ドット多層膜の作製

Ge/Si 量子ドット多層膜で面内方向、面直方向の熱伝導率がバルク Si と比較して 1/6、1/30 に低下する報告を受け、当グループでは Ge/SiGe 量子ドット多層膜を作製し、電気伝導率と Ge 量子ドットの密度の関係を調べた。本研究の狙いは SiGe の低い熱伝導率を

Ge 量子ドットの導入により更に低下させる一方で、電気伝導率を低下させない最適なドット密度を明らかにすることである。

Ge の蒸着量を 0.2 ~ 5.0 nm の間で変化させることにより、 $1.6 \times 10^{10} \sim 4.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ のドット密度を得ることが出来た。Ge/SiGe 量子ドット多層膜の電気伝導率は SiGe 薄膜のそれよりも高くなったが、最大でも 1.1 倍であった。これは Ge/Si 量子ドット多層膜の電気伝導率と比較すると 1/3 の値であり、熱電デバイスとして期待される。

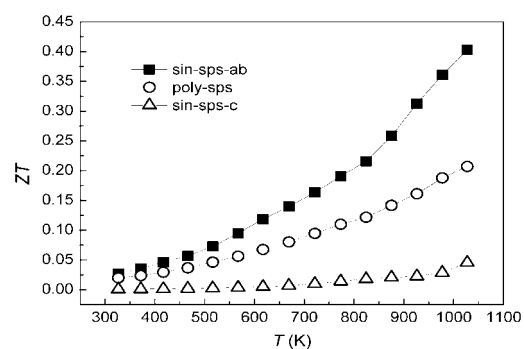
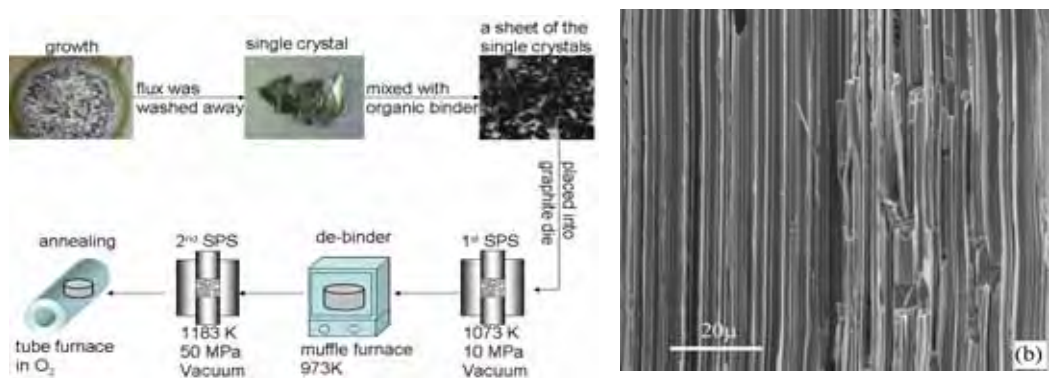


なお当グループでは Ge/SiGe 量子ドット多層膜以外にも、熱電子放出型の冷却デバイスへの応用を目指した酸化物多層膜の作製を進めている。

6. 多結晶熱電半導体の結晶性・電気伝導性の材料学的アプローチによる改善

○ミスフィット型層状コバルト酸化物の高配向化

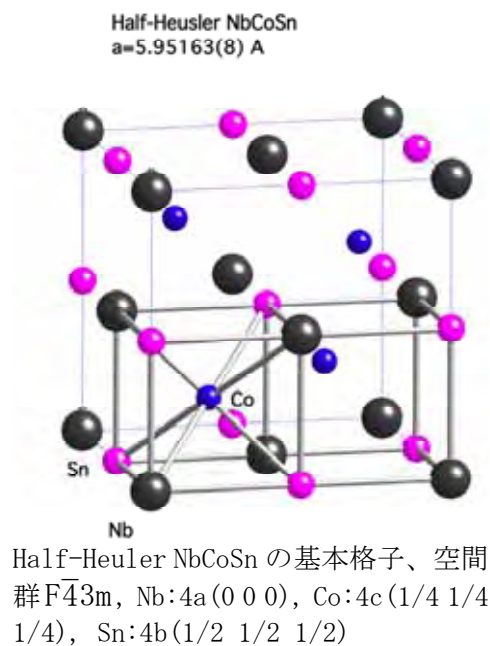
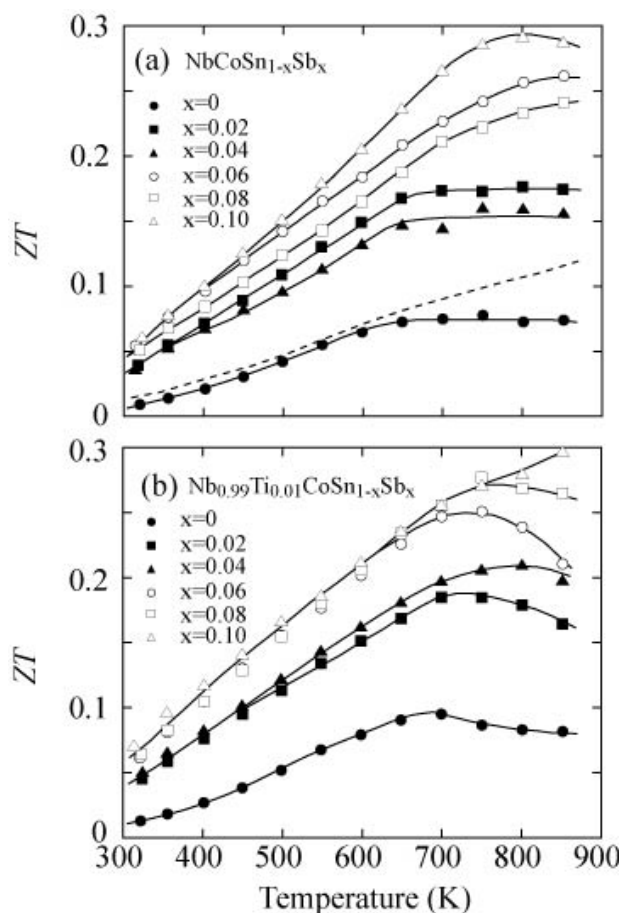
フラックス法により作製された $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ の単結晶試料を多数枚敷き詰めて、これを放電プラズマ焼結 (SPS) を行った後、酸素雰囲気中でアニール処理を施すことにより、高配向バルク試料を作製する手法を確立した。この方法により作製された高配向試料は、1000 K において無次元性能指数 $ZT = 0.4$ を示すことが明らかにされた。本研究成果に基づき、特許を申請している。



8. 希土類元素を含む重い電子系熱電半導体の探索と評価

○Half Heusler 化合物熱電半導体の開発

小野等は valence electron count (VEC)=18 のルールに従い、組成式 NbCoSn の Half-Heusler 型金属間化合物の存在を予測してその創製に成功している。Half-Heusler とは AB_2C 型組成式を持つ Heusler 構造の $1/8$ 結晶単位の体心位置からひとつおきに原子を取り出した構造と ABC 型組成式をもった金属間化合物である。下図参照。



ドーピングした NbCoSn の熱電性能を左図に示している。従来は $ZT=0.1$ が最高値だったが、Ti と Sb を同時にドーピングする方法 (co-doping) によって、熱電性能が約 3 倍に増加している。NbCoSn 系を含めて、Half-Heusler 型構造の金属間化合物は大部分が n 型伝導体である。現在の所、最も高い熱電性能が報告されている系は $M\text{NiSn}$ ($M=\text{Ti, Zr or Hf}$) であり、 $ZT=1.2$ もの値が報告された。熱電デバイスとして実用化に近いものの、熱的安定性や耐酸化性などに問題が残っている。 $M\text{NiSn}$ 系が狭いバンドギャップを持つ系であるのに対して、NbCoSn 系は 1.0eV 程度の比較的広いバンドギャップを持つ半導体である。これは化合物半導体として電子回路に用いられる半導体系とも近い値で、しかも高いドリフト速度が期待できるので、キャリア濃度を下げると電子回路への用途も考えられる。

(2) 研究成果の今後期待される効果

酸化物熱電半導体を含む全ての熱電半導体を総合的に見ると次の機能がある。

1. 室温以下 100K までの領域への冷却機能: 4f 電子系化合物半導体
2. 室温付近の冷蔵および精密温度調節機能: Bi_2Te_3 系半導体
3. 室温付近から 250 K 付近の温度領域の廃熱回収機能: Bi_2Te_3 および PbTe 系半導体
4. 300 ~ 1000 K の熱源を用いた熱電発電機能: skutterudite 系、TAGS、 Zn_4Sb_3 、 SiGe 、 FeSi_2 、及び酸化物系
5. 同上領域の精密温度管理機能: 同上物質系

現在の所、実際に利用されている機能は2と4に限られているが、5の機能の利用も開始されようとしている。

梶谷グループと研究協力している半導体製造機メーカーは5の機能に着目した半導体製造装置の開発を進めている。

3の機能に対する産業界の要望は強く、NEDOのプログラムにもこの要望に応えるデバイス開発がある。梶谷グループは松下電器産業、(株)リコー、イビデン(株)、小松製作所と3の機能に着目した研究協力も行っている。各社とも目標とする熱効率は15%から30%以上であり、 $ZT=3.0$ 以上の熱電半導体を求めている。廃熱発電装置として、大型貨物(ディーゼル)自動車用の出力500Wの発電機を試作する計画もある。これらの要望に応えるには利用する熱源の温度に従って、熱電半導体の種類と組成を最適化する必要がある。必ずしも酸化物系が良い訳ではない。酸化物材料には脆性という欠陥が付きまとうので、これらを利用するには複合材料化による機械的強度の向上が緊急課題である。

高効率熱電半導体デバイス作製のためには低抵抗、耐酸化性、耐熱膨張性(機械的靱性)のある pn 結合技術も確立する必要がある。この点については、米国のコーニング社が協力を申し出ている。また、繰り返し熱履歴に耐える電気回路も必要である。最小段数の直列結合 pn 接合熱電デバイスから電力を効率よく取り出せる電流・電圧変換回路が必要である。梶谷グループは電力デバイス開発グループのある東北大学電気通信研究所とも協力関係があるので、熱電デバイスの総合的な開発が可能である。

酸化物系の利用が有力視される高温領域の熱電デバイスには耐熱性や耐酸化性、化学的安定性求められている。一方、機能1と2のデバイスには結露に耐える耐候性が必要である。

熱電半導体の研究は材料学の領域に止まる必要は無く、電気・熱設計を最適化することも必要である。熱電半導体の利用を阻む物理常数の一つが格子伝熱係数だが、これは熱電半導体を複合材料化したり、ナノ粒子導入、表面処理などの方法論で低減化することができるので、今後は材料学的と並んで熱設計などの分野でも工夫を重ねたい。簡単な計算によれば、熱電半導体と断熱材料を複合材料化することによって熱効率を20%程度までは向上できそうである。酸化物熱電半導体は焼結により他の機能性酸化物材料と複合化することが容易なので、期待している。特に、本研究にも用いた放電プラズマ(SPS)焼結法は簡便に高密度の複合材料を製造できる方法論なので、成果が期待できる。

多層薄膜熱電半導体デバイスの研究も継続する計画であり、高効率熱電薄膜を使った各種省エネルギーデバイスの設計製作を行う計画である。

3.4 ナノブロック・インテグレーションの物理的基礎（早稲田大学 寺崎グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

早大グループの役割は、本 CREST プロジェクトで提案する「ナノブロック・インテグレーション」という概念が、どのように層状酸化物において当てはまるのかを物性物理学の立場から明らかにするものである。

ナノブロック・インテグレーションとは、原子・分子からなる 2 種類以上のブロックを単位胞の構成要素とみなし、それらを自在に組み合わせることで機能性材料を設計することである。図1に示すように、層状コバルト酸化物は、 CdI_2 型構造を持つ CoO_2 層と岩塩型構造のブロック層が c 軸方向に交互に積層した層状構造を持つ。 CdI_2 型構造が六方晶であるのに対して、岩塩構造は 4 回対称性を持つので、この層状構造は六角柱と直方体を交互に積層したような奇妙な構造をとる。その結果、界面に存在する酸素原子は大きく乱れており、結晶は b 軸方向に 2 つの異なる格子定数をもつ複合結晶として成長する。2 つのブロックの b 軸長の比は一般には非有理数であり、ブロック層を構成するイオンの種類や層の厚みと深く関係している。

ブロック層の種類がどうであれ、層状コバルト酸化物は酸化物としては比較的高い熱電特性を示す。これは、電気伝導を担う CoO_2 層が、ブロック層の種類にかかわらず大きい熱起電力と低い電気抵抗率を示すためである。しかし定量的には、熱起電力の絶対値や温度依存性は物質の種類によって異なっており、ブロック層と熱電特性の関係は CREST 研究以前にはわかっていなかった。我々は、(a) 様々な層状コバルト酸化物の単結晶を合成して、その熱電特性を定量的に解析すること、(b) 同様の結晶構造を持つ非コバルト酸化物を合成し、構造と機能の相関を調べること、(c) (a) (b) の研究の途上で見出した新物質や新現象を解析し、酸化物熱電変換の新しい方向を見出すこと、を目的として研究を展開した。

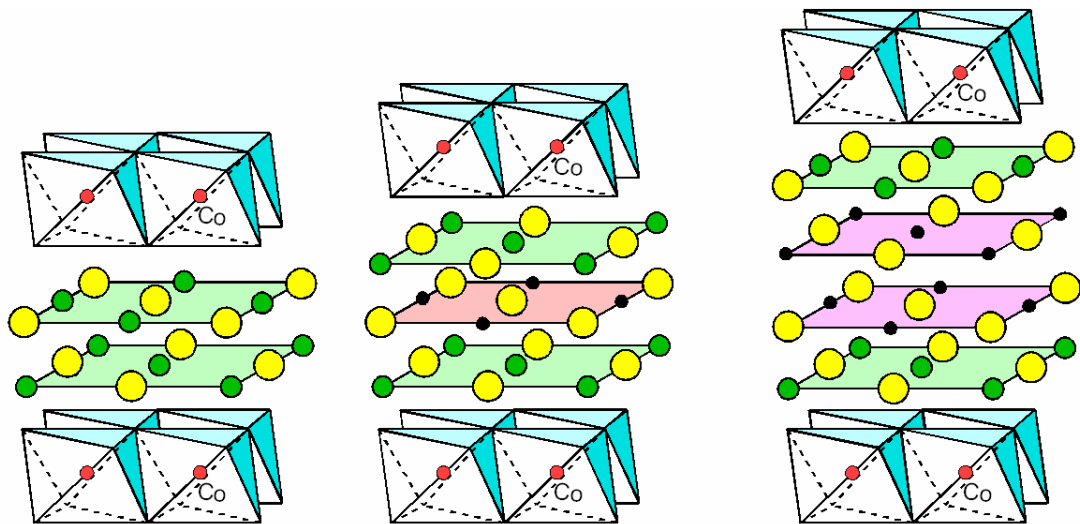


図1 層状コバルト酸化物の結晶構造

(a) 様々な層状コバルト酸化物単結晶の熱電特性

我々は、本 CREST 研究以前より、 Na_xCoO_2 、 $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_y\text{CoO}_2$ の単結晶の成長に成功していた。さらに $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_y\text{CoO}_2$ (2003 年)、 $[\text{Sr}_2(\text{Pb}, \text{Co})\text{O}_4]_y\text{CoO}_2$ (2005 年)、 $[\text{Sr}_2\text{O}_2]_y\text{CoO}_2$ (2006 年) の単結晶をフラックス法により作製に成功した。

層状コバルト酸化物の単結晶試料は、10 ~ 30 ミクロン程度の薄い結晶であり、定常法による熱伝導率測定はほとんど不可能である。そこで我々は、薄い単結晶においても測定が可能な改良型ハーマン法を開発し、熱伝導率の測定を行った。通常のハーマン法は、試料を断熱真空下において 4 端子測定を行い、その直流抵抗と交流抵抗の差から、無次元性能指数を評価する方法である。我々は抵抗を計測する代わりに、電圧端子を熱電対に変えて、電流通電による温度差を測定することによって、熱伝導率を測定した (Satake et al., J. Appl. Phys. 2004)。図 2 にその結果を示す。詳しくは述べないが、 Na_xCoO_2 以外の 2 つの物質では電子熱伝導率の寄与はほとんど無視できる。したがって物質による熱伝導率の差は主に格子熱伝導率の違いから来ている。図 2 からわかるとおり、ブロック層が薄いものほど (Na_xCoO_2 は 1 層、 $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_y\text{CoO}_2$ は 4 層)、またブロック層の構成元素が重いほど熱伝導率が悪い。このことは、より重い元素からなる分厚いブロック層を見出すことができれば、層状コバルト酸化物の格子熱伝導率を下げることを意味している。

熱起電力もブロック層によって異なる大きさを示す。図 3 に、室温の熱起電力をミスフィット比に対してプロットしたものを示す (Ishiwata et al., J. Phys. Soc. Jpn. 2006)。この図の意味するところは、ブロック層と CoO_2 層のミスマッチが大きければ大きいほど熱起電力が大きく、それはブロック層の種類にはよらない。まだその微視的機構は不明であるが、単純な半導体とは、熱起電力の発現機構が異なっていることを意味している。図 3 の関係は、フランスのグループによって先に報告されているが、彼らはそれをキャリア濃度の変化のみで説明しようとしている。我々は、以前、 $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_y\text{CoO}_2$ の Bi サイトを Pb で部分置換したとき、キャリア濃度が増加したにもかかわらず、熱起電力が増大するという現象を発見しており (Fujii et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2002)、熱起電力が単純なキャリア濃度の関数でないことは実験的に証明済みである。今後は、ミスフィット比の

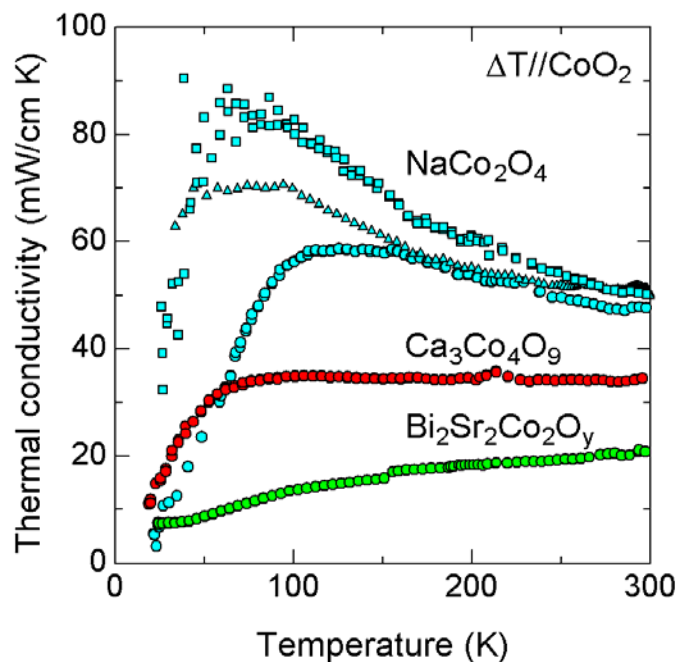


図 2 さまざまな層状コバルト酸化物単結晶の面内方向の熱伝導率

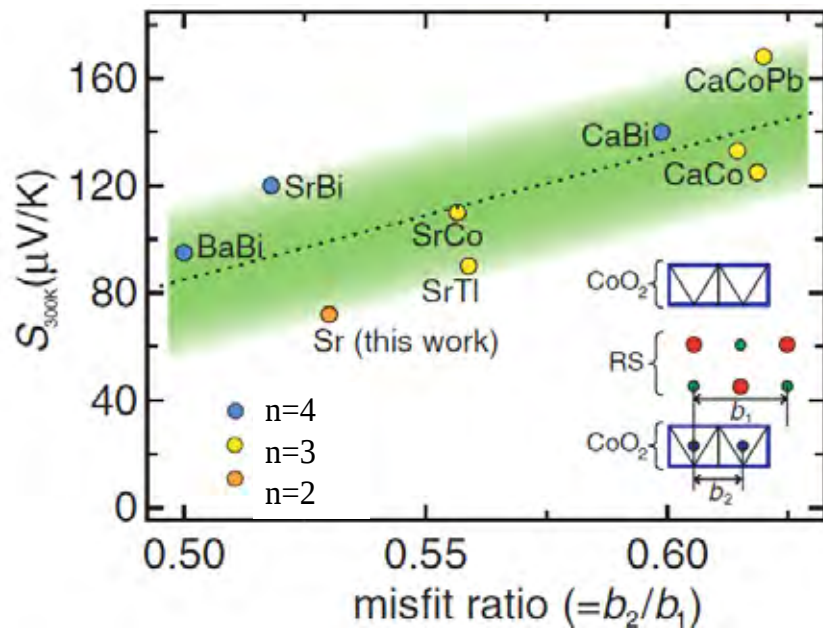


図3 ミスフィット層状コバルト酸化物の室温熱起電力とミスフィット比

違いによる系の電子状態の違いについて研究を進めたい。

(b) 非コバルト酸化物の熱電特性

上で述べたように、層状コバルト酸化物の熱起電力や熱伝導率には、ブロック層の構造と相関があることがわかった。次に、この関係がコバルト酸化物特有のものであるか、それともミスフィットを持った酸化物で共通の性質であるのかを明らかにする必要がある。そのために我々が注目した物質が、層状ロジウム酸化物である。ロジウムは、周期律表でコバルトの真下に位置し、化学的性質が似ている。詳しくは述べないが、コバルトに比べて低スピン状態が安定であり、大きな熱起電力発現には有利である。

我々は Bi-Sr-Co-O 系と同様なミスフィット層状ロジウム酸化物の設計と合成に成功した (Okada et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2005, J. Phys. Soc. Jpn 2005)。それらは層状コバルト酸化物と同程度の熱電特性を示すことがわかった。実際、Bi-Ba-Rh-O 系の低温のホール効果、熱起電力、抵抗率は Bi-Sr-Co-O 系と定量的にもよく一致していることがわかった。さらに東北大学グループとの共同研究により、このロジウム酸化物がミスフィット構造を持つことが明らかになった (Yubuta et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2005, 2006)。図 3 と同様の関係を図 4 に示す。ロジウム酸化物においても層状コバルト酸化物と同じ関係が成立していることがわかる。ロジウムはイオン半径がコバルトより大きいので、ブロック層もコバルト系より大きいものと組み合わせたときに、電子状態が比較できる。Bi-Ba-Rh-O が Bi-Sr-Co-O と比較できたのはそのためである。

次に、ミスフィットを持たない層状ロジウム酸化物として CuRhO₂ を調べた。この物質は Mg を Rh サイトに置換することでキャリアをドーピングできる系である。このことは東京大学のグループによって発見されていたが、我々はこの系の熱電効果が基本的に RhO₂ 面で生じていることを明らかにするため、Cu サイトを Pb で部分置換した試料の熱電特性を調べた (Shibasaki et al., Phys. Rev. B 2006)。その結果、CuRhO₂ では、高温で Cu 層と RhO₂ 層起される少数キャリアは、多数キャリアと逆の符号の電荷を持ち、そのため熱起電力の絶対値は温度上昇とともに低下する。ところがこの系では、温度上昇とともに、同符号の少数キャリアが励起されるため、抵抗率が減少しながら熱起電力が増大する。

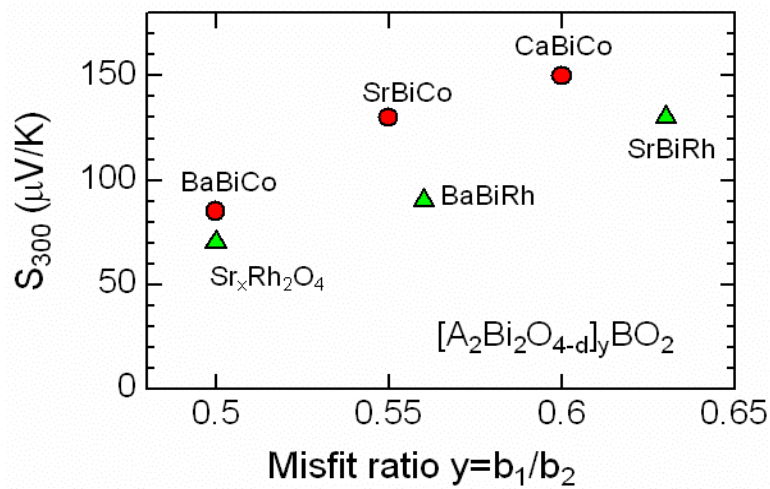


図4 層状コバルト酸化物と層状ロジウム酸化物の比較

一方, Mg 置換によって実現する金属相では, 図5に示すように, 熱起電力がキャリア濃度にほとんど依存しない。この傾向は, スピネル型ロジウム酸化物でも見られる。我々は熱起電力をキャリアあたりのエントロピーであると仮定し, そのキャリア濃度依存性がないことから, この電子系の圧縮率が発散していること, すなわちキャリアは電子相分離の寸前にあることを提案した。まだ STM などの微視的実験で確認されていないが, もし電子相分離が実現していれば, キャリアはドーパントを自発的に避けて運動し, 抵抗率を低く保ったまま熱起電力を増大させられる。これは新しいタイプ

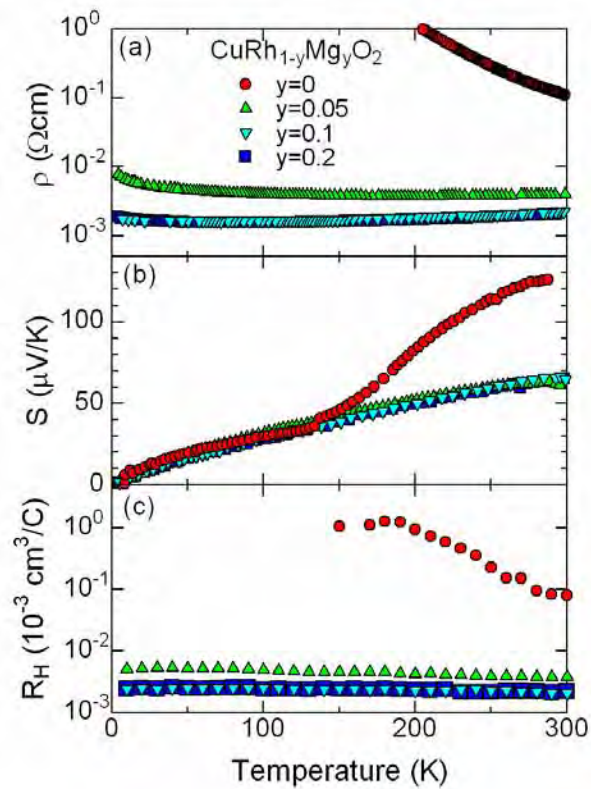


図5 Mg 置換された CuRhO_2 の熱電特性

の酸化物熱電変換材料の設計指針になりえる。

層状ではないが、ロジウム酸化物は高温まで低スピン状態が安定であることを利用し、ペロブスカイト型のロジウム酸化物 LaRhO_3 に注目し、その Ni 置換試料の熱電特性を調べた。予想どおり、高温まで低スピン状態に由来する高い熱起電力が維持され、熱電材料として有望であることを見出した。

(c) 新物質と新現象

本 CREST 研究を通じて多くの新物質や新現象を見出したが、ここでは 3 つの例を示す。

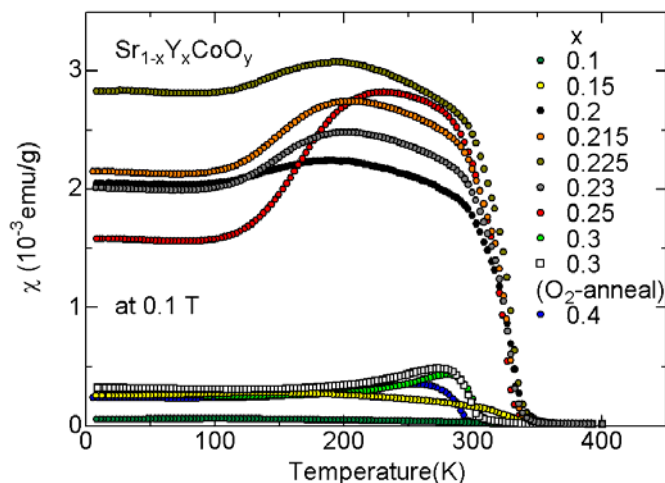


図 6 室温強磁性体 Sr-Y-Co-O の発見

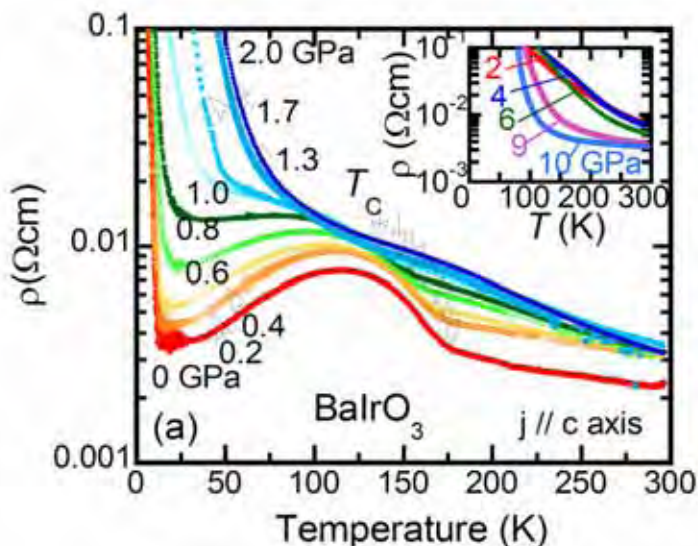


図 7 BaIrO_3 の圧力下での抵抗率

1 つ目は Co 酸化物で室温で磁石になる物質(室温強磁性体)を発見したことである(Kobayashi et al, Phys. Rev. B 2005)。 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{13}$ は Sr と Y が 3:1 に秩序化した、A サイト秩序型ペロブスカイト構造をとる。Co の形式価数は 3+ であり、高スピンまたは中間スピン状態にあるコバルトイオンが 340K 以下で秩序化し、自発磁化を出している。まだその微視的メカニズムはわからないが、Sr を Ca で部分置換することによって、抵抗率はほぼ一定のまま熱起電力を増大させることができたり、酸素欠損の秩序化に伴い大きな単位胞が形成されるために熱伝導率が非常に小さくなるなど、熱

電材料としても興味深い性質を示す。

2 つ目は、層状 Ir 酸化物 BaIrO_3 の非線形伝導効果である (Nakano et al., Phys. Rev. B 2006)。この系は 180 K で CDW と考えられてきたギャップが開くため、低温で優れた熱電特性が期待される物質である。実際、熱起電力は 180K 以下で急に増大し、Bi-Sr-Co-O 系のセラミック試料と同等の電力因子を示す。この系は、非線形伝導を示すことが以前より知られていたが、我々は、その電流—電圧特性が過去の報告と全く違うことを発見した。そしてパルス電流を用いて、電流—電圧特性を異方性を含めて定量的に測定した。さらに、我々はこの系が非常に圧力に敏感であることを発見し、この系の相転移がこれまで知られていないタイプのものであることを見出した。

3 つ目の発見として、Ir 酸化物で培った非線形伝導の測定を層状コバルト酸化物に適用し、層状コバルト酸化物が低温で大きな非線形伝導を示すことを明らかにした。図 8 に示すようにすべてのミスフィット層状コバルト酸化物が強い非線形伝導を示す。産総研グループや名古屋大学グループから提供していただいた単結晶や薄膜試料でも非線形伝導は観測され、この現象が層状コバルト酸化物で普遍的であることがわかった。さらに我々は、この系のホール効果を電流の関数として測定し、電流によってキャリア濃度が変化していること、その割合がわずか 1 V/cm の電場でキャリア濃度が 500% も変化していることを明らかにした。このような非線形性は従来の固体では観測されたことがなく、新しい物理学の発展を暗示しているとともに、非線形熱電デバイスへの道を開いているように思われる。

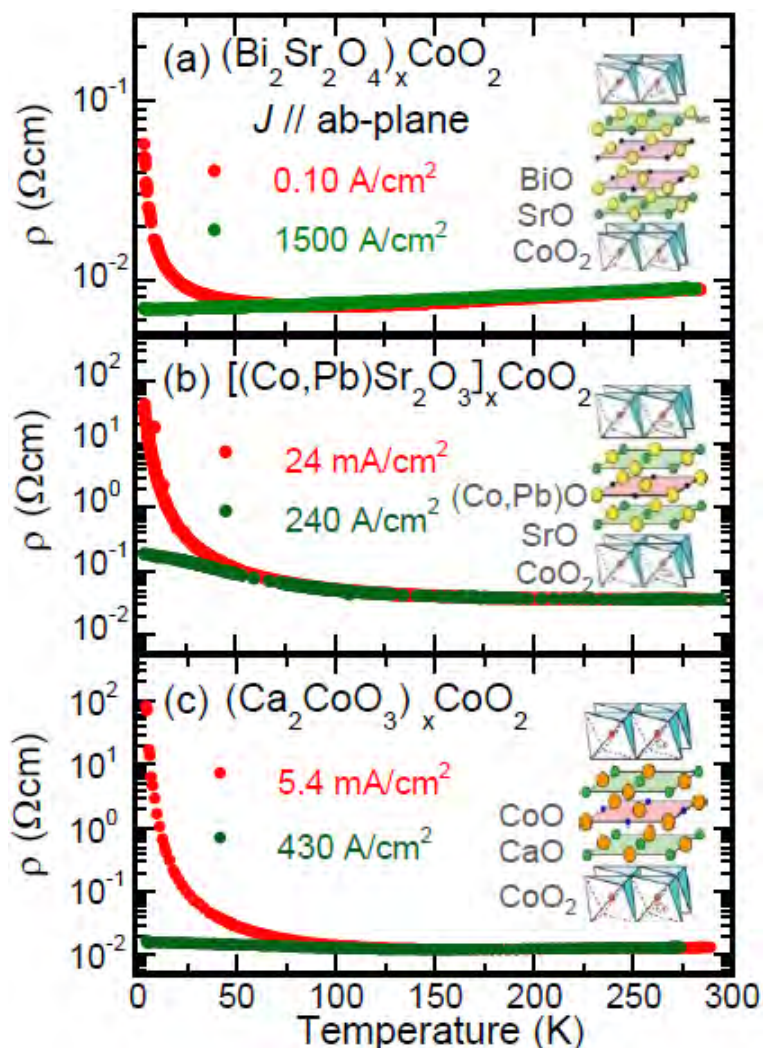


図 8 層状コバルト酸化物の非線形伝導

(2) 研究成果の今後期待される効果

本 CREST 研究を通じて、我々早大グループは層状コバルト酸化物の研究から物質の新しい捉え方を学んだ。これまで我々は、物質を電子が飛翔する真空の代わりに使ってきた。真空管の機能を固体の中に実現したのがダイオードであり、三極管を固体の中に実現したのがトランジスタである。半導体技術はいかに真空に近い状況を固体の中に実現するかを目指し、できるだけきれいな結晶を作ることに努力してきた。

それに対して、層状コバルト酸化物では、固体中を運動する電子が各イオンに残っている大きな熱/エントロピーを運ぶことによって廃熱から電気を作り出す機能を持つ。ここでは、物質は「真空」ではなく熱や乱雑さの源であり、伝導電子とイオンは熱電変換という機能に対して等しい重みの「多元要素」を構成している。しかも層状コバルト酸化物では、ナノブロックという新しく複雑な階層(原子・分子と単位胞の間に存在する階層)を利用することで電流と熱流を空間的に分離することができる。

もともと固体は 1 モルくらいの多数の原子の集合体であり、気の遠くなるような自由度を持ったオブジェクトである。シリコンに代表される半導体ではその自由度をできるかぎり制限して、真空中を運動する電子をシミュレートできる環境を作り上げてきた。しかしそれとはまったく逆に、固体の膨大な自由度をできるだけ利用するという視点もありえるはずで、そこには半導体の物理学とは別の新しい物理学があるはずである。そのような研究を追及することで、面白くて役に立つ物質を作り出し、熱電変換技術のブレイク・スルーにつなげたい。

3.5 新規熱電酸化物の探索と発電モジュールの高性能化(産総研 舟橋グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

A. Co 系酸化物単結晶の合成と熱電特性

p型の CoO_2 層状酸化物の熱電特性の向上を目指し、単結晶組成、微細組織、積層数制御がゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導度に与える影響について調べた。

CoO_2 系酸化物をはじめとする数種のCo系酸化物単結晶を溶融塩フラックス法により合成した。その結果 $\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x \sim 1$)、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の単結晶を合成することができた。これらの単結晶とガラスアニール法により得られた $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Bi})_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ ウィスカーの熱電特性を測定した。その結果、同じ結晶相の単結晶でも合成方法が異なればゼーベック係数や電気抵抗率に違いが見られることが分かった。この原因については未だ明らかではないが、結晶内の積層欠陥が合成法により異なることが分かった(図 1(a))。積層欠陥は電子、フォノンの散乱点として直接熱電特性に関与することも考えられる。さらに、ミスフィット系である CoO_2 層状化合物は結晶内に歪みによる圧力がかかっており、それがゼーベック係数などに影響することも考えられる。積層欠陥は結晶内の圧力の強さにより生じることも考えられ、積層欠陥により熱電性能を直接あるいは間接的に制御できることも考えられる。

ファンデルワールス力により結合している $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ ($\text{M}: \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の $\text{BiO}-\text{BiO}$ 層間への元素及び化合物インターカレートを試みた。これまでに I_2 と HgBr_2 の挿入に成功している(図 1(b))。 I_2 の場合、Mの種類によりインターカレート後のヨウ素の組成が異なった。この原因は、熱力学的平衡によるものなのか動力学的なものなのかはまだわからない。最もヨウ素インターカレーションが進行していたMはCaであり、150、20時間の加熱後の単結晶組成は $\text{Bi}_{2.4}\text{Ca}_{2.4}\text{Co}_2\text{I}_{0.9}\text{O}_x$ であった。ヨウ素インターカレーションによりゼーベック係数は減少した。これは CoO_2 層のキャリア濃度が増加(ホールドーピング)するためである。一方、インターカレーションにより電気抵抗率は増加し、熱伝導度は低下した。透過型電子顕微鏡観察では、ヨウ素をインターカレートした単結晶には積層欠陥が多数見られた。このインターカレーションにより生じた欠陥が電子及びフォノンの散乱を引き起こしている。ヨウ素インターカレーションした単結晶を加熱すると、400K でヨウ素が殆ど抜けてしまうことが分かった。ヨウ素が抜けた後の組成、微細構造は調べておらず、今後の課題である。

以上のように、本研究ではナノブロックの複合による優れた熱電材料の探索を行ってきたが、積層欠陥も熱電特性に影響を与えていることが分かった。ナノブロックインテグレーションの概念に従って物質設計をする場合、ナノブロックをいかに貼り合わせるかも考慮し、熱電材料の設計と合成に取り組むべきである。

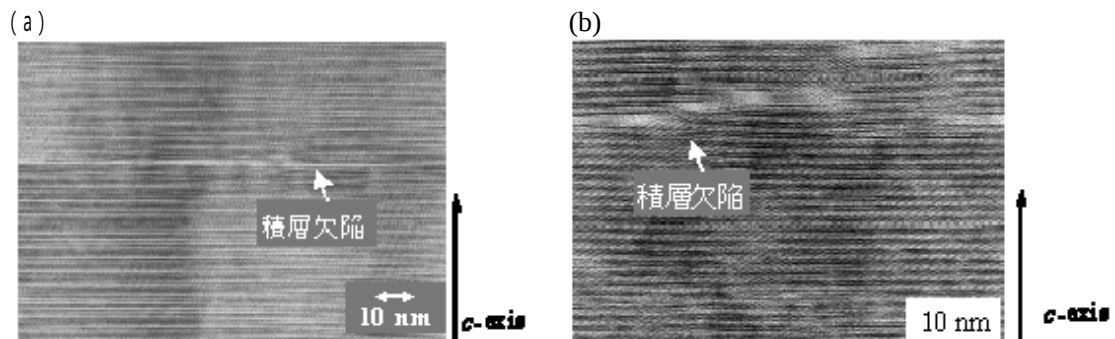


図 1 フラックス法で合成した $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 単結晶(a)とヨウ素をインターカレーションした $\text{Bi}_{2.4}\text{Ca}_{2.4}\text{Co}_2\text{O}_x$ 単結晶の透過型電子顕微鏡(TEM)像(b)。

B. p 型酸化物熱電焼結体の高性能化

高温、空气中で高い熱電性能を示す $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ も多結晶体になると、この酸化物に固有の電気的二次元性のため、電気抵抗率が単結晶よりも高くなり、無次元熱電性能指数 ZT は 0.2 ~ 0.3 程度まで減少してしまう。そこでここでは電気抵抗率の低減を目的として、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ マトリックス中への Ag 分散や、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 結晶粒径の制御による高配向化を試みた。

・ $\text{Co}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 焼結体の熱電特性における金属 Ag 複合効果

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 焼結体において金属 Ag との複合化が熱電特性に与える影響について調べた。焼結体は前駆粉末として粒径 $7\mu\text{m}$ 程度の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ と $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度の Ag_2O を用いて、ホットホージング法により作製した。焼結体の破断面において、数 μm 程度の Ag 粒子が酸化物と複合している様子が観察された。Ag は酸化物に対して 5 ~ 20 wt% で混合したが、EDX による組成分析から焼結後もほぼ同量の Ag が確認された。焼結時の加圧方向に対して垂直な面内で熱電特性を測定した。電気抵抗率は Ag の混合重量比が 0 ~ 20 wt% と増えるにつれて $5.3\sim 1.5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ (at 1073 K) と減少した(図 2)。一方、ゼーベック係数も Ag の混合比が増えると共に減少し、Ag が 20 wt% の試料では 1073 K において $80\mu\text{V/K}$ であり、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ に比べて半分以上に低下した。これらの結果から、Ag を 10 wt% 複合した試料ではパワーファクタが 20% 程度向上した。Ag は熱伝導率が非常に大きく、熱電特性の測定結果に基づき、性能指数を最大にする Ag 混合比の最適化が必要である。

・前駆粉末の粒径制御による高配向 $\text{Co}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 焼結体の作製

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 焼結体の作製にあたり、焼結前の前駆粉末の粒径及び形状が焼結体の熱電特性に与える影響について調べた。前駆粉末は単結晶合成法として用いられる、フラックス法により作製した。フラックスとして K_2CO_3 と KCl の混合物を用いた。フラックスと $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 粉末の重量比により結晶粒を $2\sim 20\mu\text{m}$ で制御することができた。平均結晶粒径は $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 粉末に対するフラックスの混合割合が高いほど大きくなった。これらの前駆粉末をホットホージング法により一軸加圧下で焼結し、ゼーベック係数と電気抵抗率を測定した。その結果、ゼーベック係数は前駆粉末の結晶粒径によらず全ての試料でほぼ同じ値となったが、電気抵抗率は前駆粉末の平均粒径が $7\mu\text{m}$ の時最も低くなった。この原因は結晶粒の高配向化と焼結密度の向上が原因である。これまでは Bi 置換していない $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 組成の粉末でのみ結晶径を制御できたが、さらなる高特性の焼結体を得るためには Bi 置換した $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 組成でもフラックスを用いた前駆粉末の結晶粒径制御が必要となる。

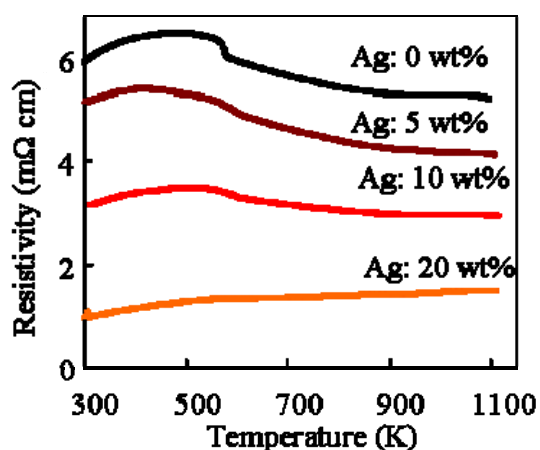


図 2 Ag を 0 ~ 20wt% 複合した $\text{Co}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 焼結体の電気抵抗率

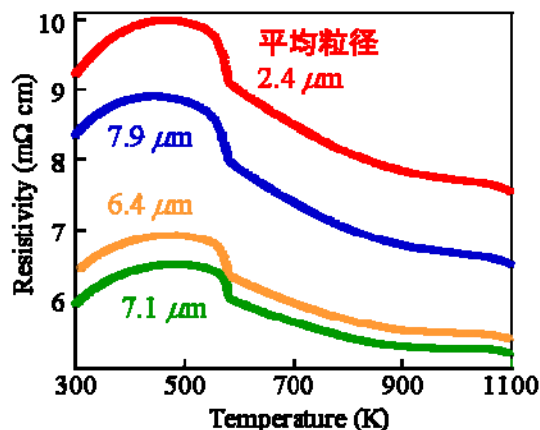


図 3 前駆粉末の平均粒径が 2.4 ~ 7.9 μm の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 焼結体の電気抵抗率

・Co₃Co₄O₉ 焼結体の配向度評価と熱電特性

Ca₃Co₄O₉ 及び Bi₂Ca₂Co₂O₉ 焼結体の結晶粒の配向度を X 線回折及び中性子回折測定での θ スキャンに加え、 χ スキャンも行い定量化した(図 3(a))。得られた配向度と電気抵抗率との間には明確な関係が見いだされた。つまり、各結晶粒の ab 面がよく配向した試料ほど抵抗率が低くなった。また、Co-349 単結晶複合焼結体では、Co-349 大型単結晶の複合により、Co-349 微細結晶粒の配向度も改善されることが分かった。この原因として、単結晶がホットプレス圧力の媒体となり、微細結晶粒に方向の揃った均一な圧力をかけているためであると考えられる。本研究結果により、結晶粒の高配向化が熱電特性の改善に必要であることが定量的に証明された。

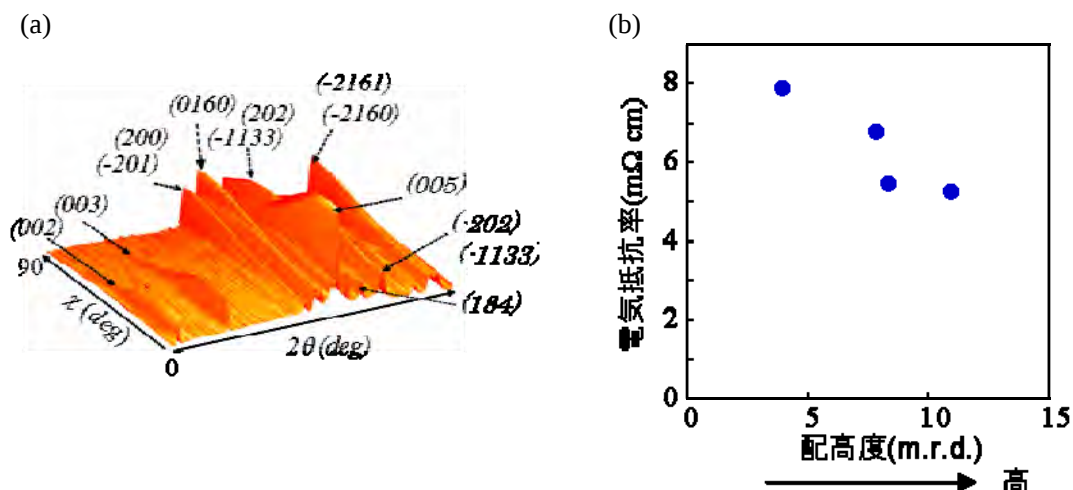


図 3 Ca₃Co₄O₉ 焼結体の 2θ 及び χ スキャンした中性子回折パターン(a)とこのパターンから計算した配高度(m.r.d.)と 1000K における電気抵抗率の関係(b)。

C. n 型酸化物熱電焼結体の高性能化

これまで発電モジュール用の n 型材料には高温空气中で安定した発電特性を示す LaNiO₃ を用いてきた。しかし ZT は 0.1 にも満たず、より高い ZT を有する n 型酸化物が必要であった。そこで、本研究では CaMnO₃ に注目し、性能向上のため元素置換による熱電特性の向上と Ag 添加による抵抗率低減を試みた。さらに、高密度化のため焼結前に冷間静水圧加圧(cold isostatic pressure: CIP)を行い作製した試料の評価も行った。

・元素置換による特性向上

CaMnO₃ に電子ドーピングを行い電導性を持たせるため、Ca サイトを 3 価の希土類元素で置換した Ca_{1-x}A_xMnO₃ (A = Lu, Yb, Tb, Ho, Nd) 多結晶体を作製した。x=0.1 及び 0.2 の試料において、ゼーベック係数及び電気抵抗率は希土類元素のイオン半径が小さくなるほど優れた値となった(図 4(a))。また熱伝導度も原子量が大きい元素で置換した試料ほど低くなった。希土類元素では原子量が大きくなるほどイオン半径も小さくなるため、Yb 及び Lu 置換した試料で高い ZT が得られた(図 4(b))。

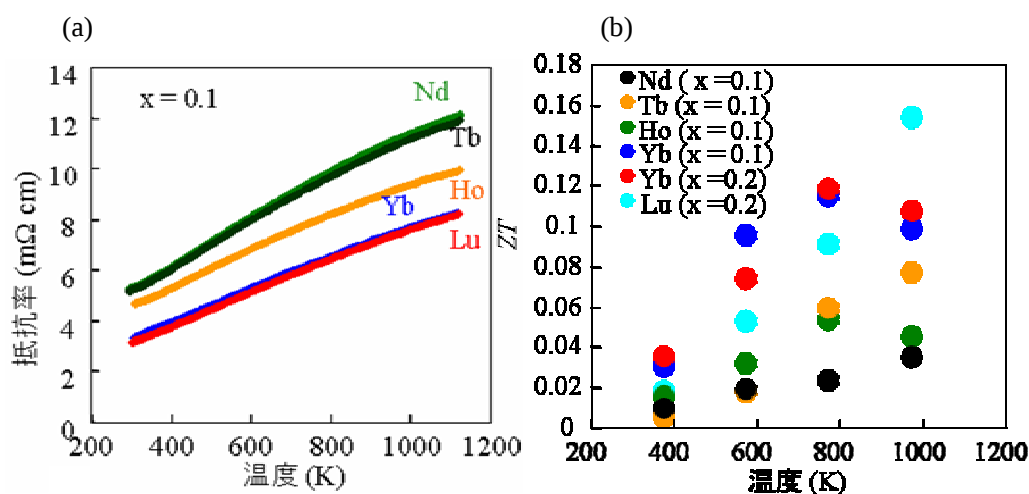


図4 $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Nd}$)の電気抵抗率(a)と ZT (b)の温度依存性

・ Ag_2O 添加による CaMnO_3 系多結晶体の熱電特性の変化

Mn-113 焼結体に酸化銀(Ag_2O)粉末を複合することで抵抗率の低減を試みた。その結果、電気抵抗率は Ag_2O 添加量の増加と共に低減した(図5(a))。一方、ゼーベック係数は Ag_2O の添加によらずほぼ同じ値を示した。 Ag_2O を 5wt% 複合した焼結体の 700 K における出力因子は複合していない焼結体より2倍以上高くなり、 $7.1 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ となった(図5(b))。今後、熱伝導度測定により ZT の変化を調べる予定である。

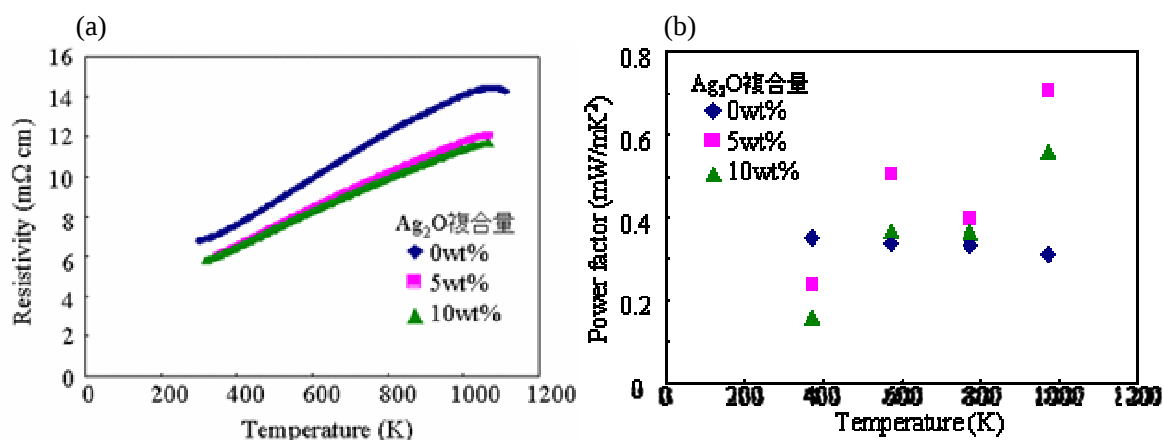


図5 Ag_2O を添加した $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 焼結体の電気抵抗率(a)と出力因子(b)の温度依存性

・冷間静水圧加圧(CIP)により高密度化された CaMnO_3 の熱電特性

n 型材料である CaMnO_3 (Mn-113)焼結体の電気抵抗低減にはバルク密度の向上が有効である。そこで本研究では焼結前の加圧成形を静水圧加圧(CIP)により行い、CIP 処理時間と焼結体の電気抵抗率の関係について調べた。その結果、CIP 時間が長くなるほど、焼結体のバルク密度が増加し、電気抵抗率が減少することが分かった。 Mn-113 焼結体は脆性破壊するため、モジュールを作製した場合、その耐久性に問題が生じる。破壊強度も高密度化により増加することが考えられる。今後、CIP 処理条件の最適化により、電氣的、機械的に優れた n 型酸化物の作製を試みる。

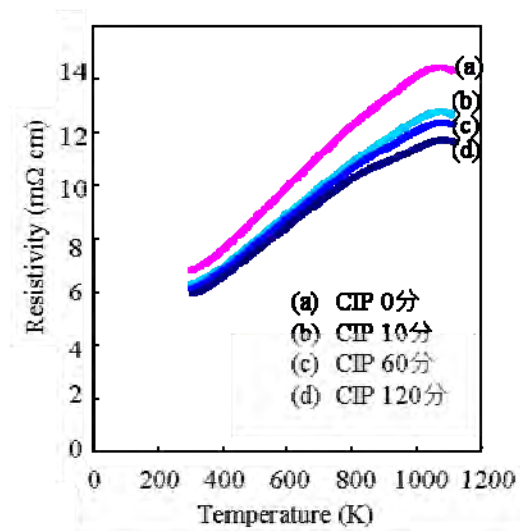


図 6 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 焼結体の電気抵抗率へ与える CIP 処理時間の影響

D. 酸化物熱電モジュールの作製と発電特性

・高出力密度酸化物熱電デバイスの作製

Co-349 ホットプレス焼結体と LaNiO_3 ホットプレス焼結体を用い一対の熱電素子を銀と酸化物を混合した接合ペーストを用いアルミナ基板上の銀電極と接合した。ここで複合した酸化物として p 及び n 型材料と同組成の粉末を用いた。銀ペーストに複合した酸化物粉末の量は 1.5 ~ 10wt.% であった。得られた熱電素子の内部抵抗を直流四端子法で測定した結果、酸化物粉末を 6wt.% 複合した銀ペーストを用いた熱電素子で最も内部抵抗が低くなった (図 7(a))。この原因として、フェルミエネルギーが大きく異なる酸化物と銀界面の接合抵抗を低減できたことが考えられる。また、室温 ~ 800 K での 5 回の加熱・冷却サイクル後の素子の内部抵抗の増加量は酸化物複合ペーストを用いた方が小さくなった (図 7(b))。素子の接合部の電子顕微鏡による微細組織観察の結果、銀ペーストのみで接合した素子では銀と酸化物間の剥離や銀の焼結が観測されたが、酸化物複合ペーストを用いた素子においては、酸化物と銀電極は緊密に接合されており、剥離や銀の焼結は見られなかった。つまり、銀ペーストへの酸化物複合により熱耐久性に優れ、接合抵抗も低い酸化物 / 銀接合を形成できることが分かった。

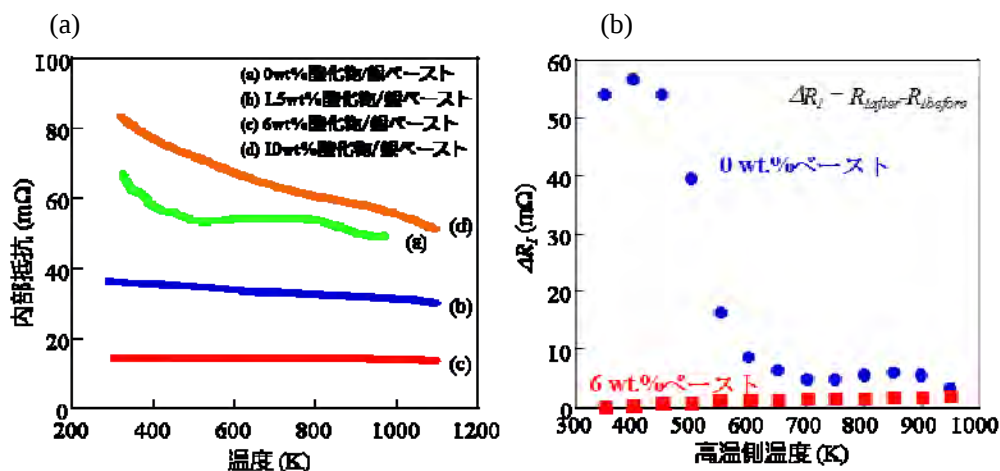


図 7 Co-349/Ni-113 素子の内部抵抗(a)と加熱・冷却サイクル前後での内部抵抗の変化(b)の温度依存性

・p 型- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n 型- LaNiO_3 系 15 対 π 型モジュールの作製と発電特性

p 型に $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ (Co-349) 焼結体、n 型に $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ (Ni-113) 焼結体から構成されるモジュールを作製した(図 8(a))。p 及び n 型素子の形状が $3.5 \times 4 \times 4.5$ (高さ)mm で、対数は 15 であった。各素子と銀電極は上記に示した Co-349 粉末を 6wt% 複合した銀ペーストを用いた。このモジュールの熱電特性を図 8(b)に示す。高温側の温度を 882K、低温側を水冷により 353K とした場合、最高出力は 1.9W となった。このモジュール 10 枚を用い発電デモンストレーションを行った(図 9)。

(a)

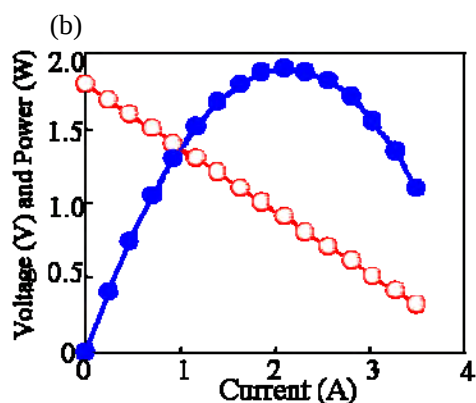
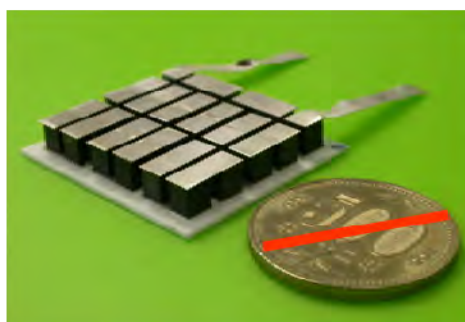


図 8 15 対の Co-349/Ni-113 素子からなる熱電酸化物モジュール(a)とその発電特性(b)



図 9 熱電酸化物モジュールによる発電デモンストレーション

・p-型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n-型 CaMnO_3 系 π 型モジュールの作製と発電特性

p 型及び n 型素子として $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ と $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 組成を有する焼結体を、前者はホットプレス焼結により、後者は冷間静水加圧後、大気圧焼結により作製した。断面が約 5mm 角、高さが 4.5mm となるよう酸化物素子を切り出した。これらの素子と酸化物を混合した銀ペースト及び銀シートを用い 8 対の発電モジュールを作製した。今回は高温部のみアルミナ基板を有するハ

ーフスケルトンタイプのモジュールを作製した。モジュールの基板側を 400～1000℃で加熱し、反対側を水冷板で冷却した。高温側温度が 973℃、低温側温度が 298℃の時、開放電圧と最大出力はそれぞれ 1.9V と 2.3W となった(図 10(a))。この温度条件での内部抵抗は 0.39Ωとなった。この数値は各素子の抵抗率から計算される値(0.23Ω)よりも高い値となった。これは、Mn-113 素子の破損が原因であることが分かった(図 10(b))。Mn-113 素子の破損は高温側温度が 250℃に達するまでに起こっていた。

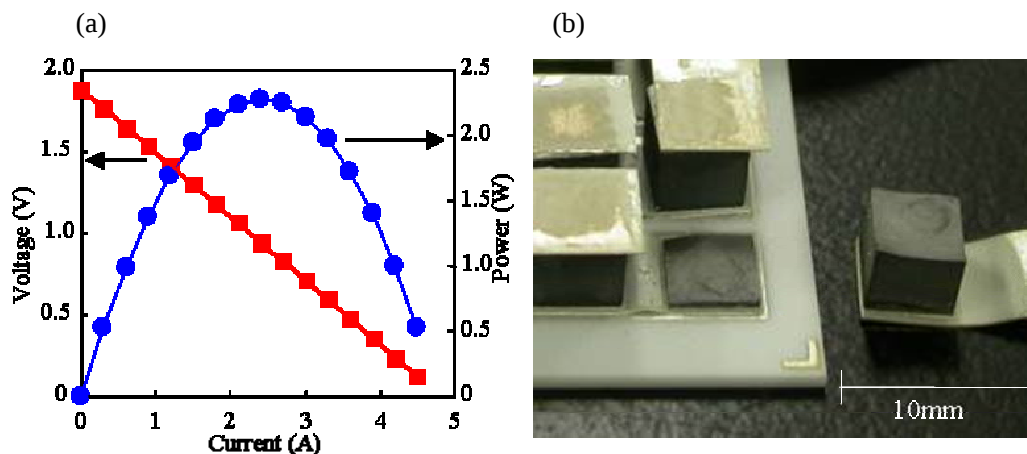


図 10 p-型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n-型 CaMnO_3 系モジュールの発電特性(a)と破損した Mn-113 素子(b)

・熱電酸化物素子の機械特性

酸化物モジュールの実用化のためには発電性能を上げるだけでなく、モジュールの耐久性向上も必要不可欠である。酸化物材料は大気中での化学的な高温耐久性に優れているものの、電極部分の機械強度、耐熱性、接合抵抗などモジュールとしての特性が重要になる。本研究では、上記のモジュールに用いた p 型の $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ (Co-349)焼結体、n 型の $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ (Mn-113)と $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ (Ni-113)焼結体の機械特性を評価した。その結果、Mn-113 の相対密度は他の二種類の焼結体よりも低くなった(図 11(a))。また Mn-113 の三点曲げ強度は Co-349 や Ni-113 と比べ半分以下しかないと分かった(図 11(b))。このため、モジュールを用いた発電時、加熱により Mn-113 素子のみが破損し、発電性能を低下させていることが分かった。

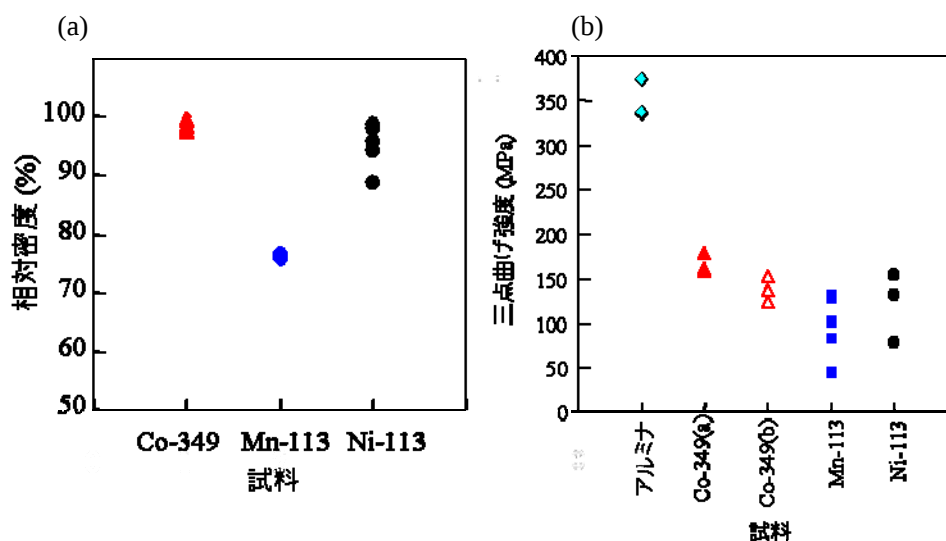


図 11 熱電酸化物素子の相対密度(a)と三点曲げ強度(b)。Co-349(a):荷重軸//ホットプレス軸、Co-349(b):荷重軸 ⊥ ホットプレス軸。

E. コンビナトリアル技術による熱電酸化物探索

・コンビナトリアル合成技術の高速化

これまで、溶液原料を用いた高速合成法での律速は混合溶液をアルミナ基板上へ塗布する段階であった。この課題を克服するため、調製装置の製造元であるバイオテック株式会社と共同で 96 種類の試料を同時に基板上へ塗布する装置を開発した(図 12(a))。これにより 45 分を必要とした溶液の塗布が 1 分以内で完了することが可能となった。また基板についても、アルミナ基板以外で、より良質の厚膜試料が作製可能な材料の探索を行った。その結果、ジルコニア基板上で良質の厚膜が作製でき、ゼーベック係数評価の効率化も可能となった(図 12(b))。

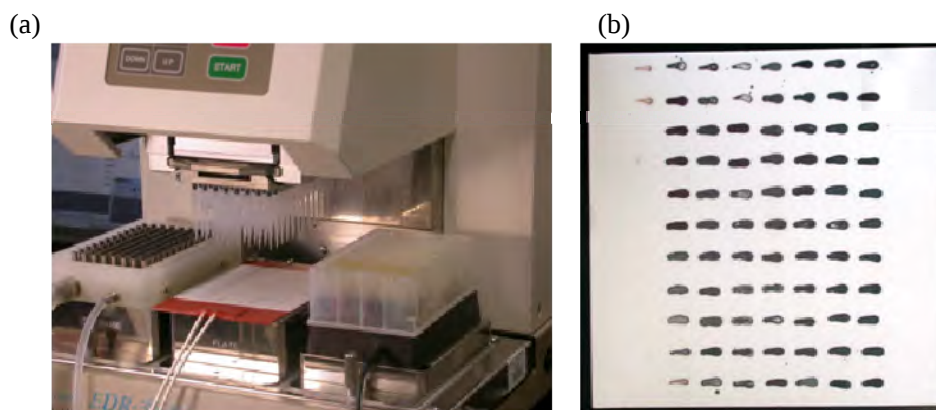


図 12 96 試料が同時に塗布可能な試料調製装置(a)とジルコニア基板上の厚膜ライブラリ(b)

・コンビナトリアル酸化物厚膜の改質と性能視覚表示ソフトの開発

ゾルゲル法を用いたコンビナトリアル合成技術における問題は、焼結性の良い試料を作製する場合、均質な厚膜が得られず、基板から剥離やひび割れなどにより、ゼーベック係数の高速評価が困難になってしまうことであった。塗布する基板をアルミナからジルコニア基板に変更することで、この問題がある程度解決できた。さらなる膜質の向上を目指し、紫外線照射により表面改質を行った基板上で厚膜試料を合成した(図 13(a))。その結果、紫外線照射による表面改質は試料の膜質を改善するために有効であった。さらに、相図上での組成の自動計算及び組成と特性の関係をビジュアル化するためのソフトウェアの開発により、データ解析のスピードを向上できた(図 13(b))。

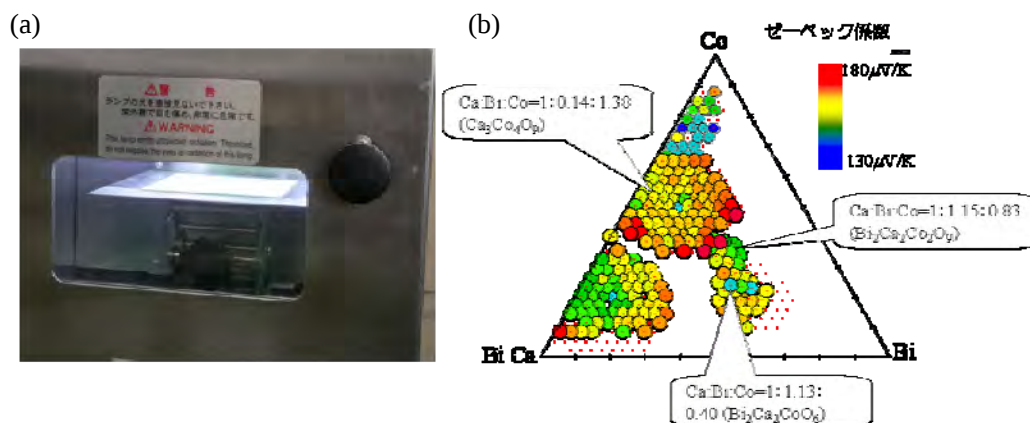


図 13 コンビナトリアルライブラリー用基板への紫外線照射(a)とコンビスクリーニング結果の組成自動計算(b)

F. 熱電酸化物薄膜素子の作製と熱電特性

・酸化物熱電薄膜素子の作製

フィン型の熱電モジュールの作製を目指し、熱伝導性の低い石英ガラス上に、p 型の Co-349 あるいは $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ (BSC-222) と n 型の LaNiO_3 (Ni-113) 薄膜から構成される一対の熱電素子を形成した。薄膜作製はパルスレーザー堆積法により行い、マスクを用い一枚の石英ガラス基板上に p 型及び n 型酸化物薄膜及び電極接合を形成した (図 14(a))。素子の膜厚は $2\text{ }\mu\text{m}$ とした。直流四端子法により測定した内部抵抗は $360\text{ }\Omega$ (図 14(b)) で、高温部を $500\text{ }^\circ\text{C}$ として、低温部との温度差を $38\text{ }^\circ\text{C}$ 付けたときの開放電圧は 3.4 mV となった。これらの値からこの素子一対で得られる最高出力は 16 nW と見積もられる。今後特性の向上のためには基板材料及び薄膜作製、特に結晶粒の高配向化と高焼結密度化技術について検討しなければならない。

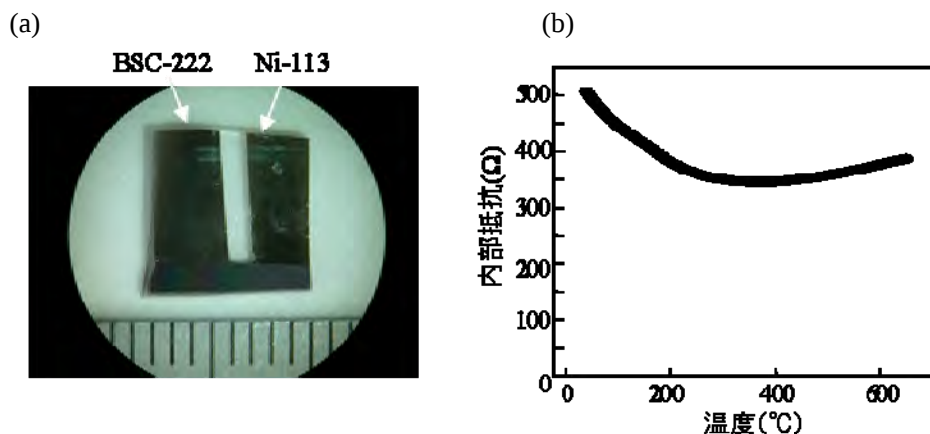


図 14 p 型 BSC-222/n 型 Ni-113 薄膜素子(a)とその内部抵抗の温度依存性(b)

・Ca-Bi-Co-O 薄膜の低温製膜と熱電特性

フレキシブルデバイスを実現するには、基板に用いる有機物の耐熱温度以下で製膜を行う必要がある。本研究ではスパッタリング法を用い、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の基板温度でポリイミド基板上への $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 薄膜の製膜を試みた。その結果、屈曲性を持つ薄膜試料を得ることができた (図 15(a))。X 線回折測定では明瞭な回折線は得られず、走査型電子顕微鏡観察においても $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ に特徴的な板状の粒子は観察されなかった。しかし、ゼーベック係数は $100\text{--}300\text{ }\mu\text{V/K}$ の範囲において p 型の $100\text{ }\mu\text{V/K}$ 前後の値を示し、温度上昇とともに増大する傾向を示した。電気抵抗率は室温において 600 K で $50\text{ m}\Omega\text{ cm}$ 程度であった (図 15(b))。今後、低温でのポストアニール条件を最適化することで、熱電特性の改善したフレキシブル熱電モジュールの開発を目指す。

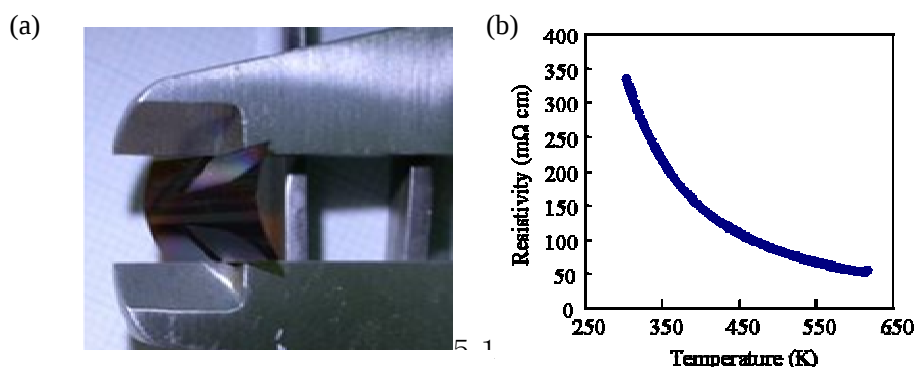


図 15 ポリイミド基板上に製膜した Co-349 フレキシブル薄膜(a)と電気抵抗率の温度依存性(b)
(2)研究成果の今後期待される効果

本研究で開発したモジュールの耐久性は非常に高く、今後、素子の量産化、集積化技術を開発することで、廃棄物炉、工業炉、さらには自動車からの廃熱回収が実現できる。そのためにも薄膜、厚膜モジュールやフレキシブルモジュールの製造技術が必要となるが、本研究で行った薄膜素子技術はその基礎となる。

熱電発電を広く普及するためには常に変換効率の高い熱電材料を開発していかなければならないが、ここで示した、格子欠陥制御、Ag など外来物質の添加は熱電性能の向上に有効である。また、コンビナトリアル技術による材料探索の有効性、信頼性を高めるためにはライブラリ調製技術のみならず、評価技術、データ処理、物質設計など計算科学との融合も不可欠である。

4 研究参加者

名大グループ(ナノブロックインテグレーションの構築指針の具体化、電子構造・結晶構造設計および材料探索)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
河本 邦仁	名大院工	教授	ナノブロックインテグレーションの指針構築・研究の統括	H14. 10 ~
太田 裕道	名大院工	准教授	ナノブロックの薄膜成長と解析評価	H16. 4 ~
Kyuhyoung Lee	名大院工	CREST 研究員	ナノブロック・自然超格子の合成と熱電特性評価	H17. 10 ~
王 一峰	名大院工	博士後期 3 年	ナノブロック・自然超格子の合成と熱電特性評価	H19.4 ~
杉浦 健二	名大院工	博士後期 2 年	ナノブロックの薄膜成長と解析評価	H18.4 ~
中西 由貴	名大院工	博士前期 2 年	ナノブロック・人工超格子の作製と熱電特性評価	H19.4 ~
宗 頼子	名大院工	博士前期 2 年	ナノブロック・人工超格子の作製と熱電特性評価	H19.4 ~
栗田 大佑	名大院工	博士前期 2 年	ナノブロック・人工超格子の作製と熱電特性評価	H19.4 ~
石崎 章浩	名大院工	博士前期 1 年	ナノブロック・人工超格子の作製と熱電特性評価	H19.4 ~
増田 佳丈	名大院工	助手	ナノブロックインテグレーション法の開発	H14. 10 ~ H18.3
W. Wunderlich	名大院工	CREST 研究員	ナノブロック・超格子の電子構造計算	H16. 5 ~ H17.9
太田 慎吾	名大院工	博士後期 3 年	ナノブロック・自然超格子の合成と熱電特性評価	H15. 4 ~ H18.3
Q. F. Zhu	名大院工	博士前期 1 年	ナノ構造制御	H16. 4 ~ H17.3
野村 隆史	名大院工	博士前期 2 年	ナノブロックインテグ	H16. 4 ~ H17.3

			レーション結晶合成	
加藤 恵介	名大院工	博士前期 1 年	ナノブロックインテグレーション結晶合成	H17.4 ~ H19.3
布田 潔	名大院工	助教授	ナノブロックインテグレーション結晶構造設計	H15. 4 ~
申 絃昌	名大院工	CREST 研究員	ナノブロックインテグレーション結晶合成	H15.5 ~ H16.4
濱田 美子	名大院工	博士前期 2 年	ナノブロックインテグレーション結晶合成	H14.10 ~ H16. 3
村上 直子	名大院工	チーム事務員		H15.12 ~ H16.11
森田 登枝	名大院工	チーム事務員		H16.12 ~ H17.12
林 マユ子	名大院工	チーム事務員		H18. 1 ~ H19. 5
高田 絵美	名大院工	チーム事務員		H19. 6 ~

九州大学グループ(電子伝導ブロックとフォノン散乱ブロックの機能抽出と新規設計指針の開拓)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
大瀧 倫卓	九大総理工	准教授	酸化物ナノブロックの機能抽出と研究の統括	H14.11 ~
野尻 能弘	九大総理工	博士後期課程	NaCo ₂ O ₄ 系層状酸化物熱電材料の微細構造とサイト選択置換効果	H15.4 ~ H18.3
前原 清香	九大総理工	修士課程	ナノヘテロ構造を導入した ZnO 系酸化物熱電材料の開発	H15.4 ~ H16.3
Nong Van Ngo	九大総理工	博士後期課程・PD	希土類をドーブした Ca 系層状コバルト酸化物の磁気特性と熱電特性	H16.4 ~
小路 公博	九大総理工	修士課程	気-固相平衡制御による NaCo ₂ O ₄ の Na 不定比性制御	H15.4 ~ H17.3
広部 秀哲	九大総理工	修士課程	酸化物半導体の酸素イオン副格子による選択的フォノン散乱	H16.4 ~ H18.3
甲斐田 稔	九大総理工	修士課程	配位多面体低次元鎖を有する金属酸化物の熱電変換特性	H15.4 ~ H17.3
林 亮介	九大総理工	修士課程	ZnO 系酸化物における高分散ナノボイド構造の形成と熱電特性	H16.6 ~ H18.3
磯部 太輔	九大総理工	修士課程	層状酸化物熱電材料 NaCo ₂ O ₄ のアニオンドーピング	H17.10 ~ H18.3

松尾 優作	九大総理工	修士課程	NaCo ₂ O ₄ 多結晶体の構造制御と熱電特性	H17.4～H19.3
林 遼	九大総理工	修士課程	自己集積した量子構造酸化鉄ナノ超格子の構造観察と磁気特性	H17.4～H19.3
菅原 徹	九大総理工	博士後期課程	非従来型伝導機構を持つ酸化物の電子状態と熱電特性	H17.4～
相馬 岳	九大総理工	学術研究員	酸化物熱電モジュールの開発	H17.10～H18.3
荒木 和彦	九大総理工	修士課程	高分散ナノボイド構造を有するZnO系酸化物熱電材料の開発	H18.4～
上中 達也	九大総理工	修士課程	RFe ₂ O ₄ 系層状酸化物の熱電特性	H18.4～
益田 智博	九大総理工	修士課程	金属酸化物における酸素イオン副格子の構造相転移とフォノン散乱	H18.4～
池田 寛	九大総理工	博士前期課程	分子鋳型電解析出法による酸化物半導体超格子薄膜の合成と物性	H18.4～
大西 恭平	九大総理工	博士前期課程	セラミックハニカムを用いた高密度実装酸化物熱電モジュールの開発	H18.4～

東北大グループ(新規酸化物熱電半導体とそれらに関連した化合物熱電半導体の創製)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
梶谷 剛	東北大院工	教授	研究総括 結晶構造解析 電子構造計算	H14.10～
宮崎 譲	東北大院工	准教授	電気化学法による新物質創製	H14.10～
小椎 八重航	仙台電波高専 東北大金研	准教授	強相関電子系の熱電現象の理論	H15.4～ H15～H18
湯蓋 邦夫	東北大金研	助教	高分解能電顕を用いた変調構造の解析	H17.6～
林 慶	東北大院工	助教	多層膜熱電デバイスの創製	H18.1～
小野 泰弘	東北大院工	助手	新規熱電半導体の創製・評価	H14.10 ～ H18.10

黄 向陽	JST	CREST 研究員	放電プラズマ焼結法によるバルク材料化	H16.7 ~
シャハナズ・ベグム	東北大院工	工学研究科研究員	ミスフィット型熱電半導体の組成最適化	H17.4 ~ H18.3
五十嵐 大	東北大院工	博士後期 1 年	新規酸化物熱電半導体の創製・評価	H17.4 ~
生出 嘉	東北大院工	博士前期 2 年	ミスフィット型酸化物の高性能化	H17.4 ~
阿部 広	東北大院工	博士前期 2 年	電気化学法による新物質創製	H17.4 ~
武永 朋哉	東北大院工	博士前期 2 年	n 型酸化物熱電半導体の創製・評価	H17.4 ~
野崎 友大	東北大院工	博士前期 2 年	delafossite 系 熱電半導体の研究	H17.4 ~
鹿又 靖裕	東北大院工	博士前期 1 年	新規酸化物熱電半導体の創製・評価	H19.4 ~
川島 史也	東北大院工	博士前期 1 年	n型酸化物熱電半導体の創成・評価	H19.4 ~
阿部 大介	東北大院工	博士前期修了	n 型酸化物熱電半導体の創製・評価	H17.4 ~ H19.4
加藤 信彦	東北大院工	博士前期修了	新規酸化物熱電半導体の創製・評価	H14.10 ~ H15.3
田山 俊介	東北大院工	博士前期修了	非整合周期を持つ p 型酸化物熱電半導体の創成	H14.10 ~ H15.3
鈴木 洋介	東北大院工	博士前期修了	層状電気伝導体の探索	H14.10 ~ H16.3
小川 秀憲	東北大院工	博士前期修了	非整合周期を持つ n 型化合物半導体の創成	H14.10 ~ H16.3
木村 大介	東北大院工	博士前期修了	酸化物熱電デバイスの試作	H14.10 ~ H16.3
山下 祐司	東北大院工	博士前期修了	PLD 法による多層膜熱電デバイスの試作	H15.4 ~ H17.3
長谷川 裕毅	東北大院工	博士前期修了	PDF 法による酸化物熱電半導体の精密構造解析	H16.4 ~ H18.3

濱野 健一	東北大院工	博士前期修了	PLD 法による多層膜熱電デバイスの試作と評価	H16.4 ~ H18.3
稲山 伸吾	東北大院工	博士前期修了	Half-Heusler 化合物熱電半導体の創製と評価	H16.4 ~ H18.3
佐藤 健一	東北大院工	博士前期修了	新規酸化物熱電半導体の創製	H16.4 ~ H18.3

早大グループ(ナノブロック・インテグレーションの物理的基礎)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
寺崎 一郎	早大理工	教授	計算科学による研究と申請研究の総括	H14.11 ~
藤井 武則	CREST 研究員 早大理工総研	研究員 客員研究員	Bi-Sr-Co 系単結晶成長と測定	H14.11 ~ H15.6
吉元 広行	早大理工	博士後期 1 年	バンド計算システムの構築	H15.4 ~ H16.3
岡田 悟志	CREST 研究員 早大理工総研	CREST 研究員 客員研究員	Rh を含む熱電材料の設計と合成, 物性評価	H15.10 ~ H16.9
中野 智仁	CREST 研究員 早大理工総研	CREST 研究員 客員研究員	Ir を含む熱電材料の設計と合成・非線形熱電効果の探索	H17.4 ~
小林 航	早大理工	大学院生	コバルト酸化物の高温物	H16.4 ~ H18.3
芝崎 聡一郎	早大理工	大学院生	Rh,Pd 酸化物による熱電材料の設計と合成	H17.4 ~
高橋 美博	早大理工	大学院生	熱伝導率の精密測定	H18.4 ~

産総研グループ(新規熱電酸化物の探索と発電モジュールの高性能化)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
舟橋 良次	産総研・ナノテクノロジー研究部門	主任研究員	コンピナトリアルケミストリー	H14.11 ~
三上 祐史	産総研・ユビキタスエネルギー研究部門	CREST 研究員 日本学術振興会特別研究員	Co 系酸化物単結晶の合成と評価 高性能焼結体作製	H15.4 ~ H16.3 H16.4 ~ H17.3

鹿野 昌弘	産総研・生活環境系特別研究体	主任研究員	コンビナトリアルケミストリー	H14.11～H15.3
浦田 さおり	産総研・ナノテクノロジー研究部門	派遣研究員 CREST 技術員	コンビナトリアルケミストリー、モジュール製造 新規高性能熱電酸化物の探索と発電モジュールの作製	H16.4～H18.3 H18.4～
安藤 直子	産総研・ユビキタスエネルギー研究部門	派遣研究員	モジュール製造	H16.4～H17.10
三原 敏行	産総研・ナノテクノロジー研究部門	主任研究員	新規高性能熱電酸化物の探索と発電モジュールの作製	H17.4～
平井 学	産総研・ユビキタスエネルギー研究部門	CREST 研究員	新規高性能熱電酸化物の探索と発電モジュールの作製	H17.5～H18.3
D. Flahaut	産総研・ナノテクノロジー研究部門	日本学術振興会特別研究員	新規高性能熱電酸化物の探索と発電モジュールの作製	H17.9～H18.8
小菅 厚子	産総研・ナノテクノロジー研究部門	契約職員 日本学術振興会特別研究員	新規高性能熱電酸化物の探索と発電モジュールの作製 n 型材料の高性能化	H18.7～H18.10 H19.4～

5 招聘した研究者等

氏 名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Claude Delmas (CNRS, Univ. Bordeaux 1, France, Prof.) Thierry Caillat (Jet Propulsion Laboratory, USA, Dr.) RamaVenkatasubramanian Research Triangle Institute, USA, Dr.)	IUMRS-ICAM2003 サテライトミーティングにおける講演のため	ホテル ナビオス横浜	2003.10.10-14
Gan Chen (Massachusetts Institute of Technology, Pro.) Antonie Maignan (CRISMAT Laboratory, France, Dr.)	CREST 研究推進のための情報交換とデスカッション	名古屋大学 産業技術総合研究所 関西センター	2004.11.21-27 2004.11.20-29

Ali Sakouri (University of California, USA, Associate Prof.)	CREST 研究推進のための情報交換とディスカッション	名古屋大学	2005.10.30-11.4
David Singh (オークリッジ国立研究所, USA, 主任研究員)		早稲田大学	2005.10.31-11.4

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (145 件) (国内誌 9 件、国際誌 136 件)

国内誌 9 件

1. 小野泰弘, 加藤信彦, 石井慶信, 宮崎譲, 梶谷剛, “ γ - Na_xCoO_2 ($x = 0.67$ - 0.75)の結晶構造と輸送特性”, *粉体及び粉末冶金* **50**, 469-473 (2003).
2. 宮崎 譲, 三浦達朗, 小野泰弘, 梶谷剛, “[$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$] 2CoO_3] pCoO_2 の結晶構造と熱電特性”, *粉体及び粉末冶金* **50**, 475-479 (2003).
3. 舟橋良次, 浦田さおり, 佐野豊英, 北脇正章, “ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 単結晶複合熱電酸化物の特性”, *粉体および粉末冶金*, 50(6) 別刷, 485-489 (2003)
4. 浦田さおり, 北脇正章, 舟橋良次, “コンビナトリアルケミストリーによる熱電酸化物の探索”, *粉体および粉末冶金*, 50(6) 別刷, 490-494 (2003)
5. 小原春彦, 山本淳, 李哲虎, 小林慶三, 松本章宏, 舟橋良次, “希土類添加 SrTiO_3 の熱電特性”, *熱電変換シンポジウム (TEC2003)*, 50 (2003)
6. 三上祐史, 舟橋良次, “層状コバルト系酸化物 $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ の熱電特性”, *熱電変換シンポジウム (TEC2003)*, 68-69 (2003)
7. 舟橋良次, 浦田さおり, 三上祐史, 水野克久, 幸内巧, 鄭剛志, “酸化物熱電素子の特性とモジュール試作”, *熱電変換シンポジウム (TEC2003)*, 174-175 (2003)
8. 舟橋良次, 三原敏行, 三上祐史, 浦田さおり, 安藤直子, “熱電変換システムの新展開”, *セラミックス*, Vol. 40, No. 7, pp.530-533 (2005)
9. 宮崎譲, 舟橋良次, 層状コバルト酸化物の結晶構造と熱電特性, *セラミックス*, No.3, pp. 178-182 (03. 2006)

国際誌 136 件

1. S. Hirano, S. Isobe, T. Tani, N. Kitamura, I. Matsubara and K. Koumoto, “Electrical and thermal transport in layer-structured $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ ($m = 5$ and 9) ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6430 (2002). [Impact Factor 1.222]
2. Y. Miyazaki, M. Onoda, T. Oku, “Modulated structure of the thermoelectric compound $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.63}\text{CoO}_2$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 491-487 (2002). [Impact factor 1.926]
3. Y. Miyazaki, M. Onoda, P. P. Edwards, “Modulated structure of the composite crystal $\text{Ca}_{0.83}\text{CuO}_2$ ”, *J. Solid State Chem.* **163**, 540-545 (2002). [Impact factor 2.107]

4. R. Ishikawa, Y. Ono, Y. Miyazaki , "Low-temperature synthesis and electric properties of new layered cobaltite Sr_xCoO_2 ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L337-L339 (2002). [Impact factor 1.222]
5. S. Shamoto, T. Nakano, Y. Nozue , "Substitution effects on ferromagnetic Mott insulator $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ", *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1047-1050 (2002). [Impact factor 1.164]
6. S. Begum, Y. Ono, Y. Tomioka , "Jahn-Teller distortion and cluster-glass like behavior in $\text{La}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{MnO}_3$ ", *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 939-942 (2002). [Impact factor 1.164]
7. S. Begum, Y. Ono, Y. Tomioka , "Low-energy excitation in $\text{La}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{MnO}_3$ single crystals with $0.05 \leq x \leq 0.20$ ", *J. Phys. Chem. Solids* **63**, S625-S627 (2002). [Impact factor 1.164]
8. Y. Miyazaki, T. Miura, Y. Ono , " Preparation and low-temperature thermoelectric properties of the composite crystal $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_4]_{0.624}\text{CoO}_2$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L849-L851 (2002). [Impact factor 1.222]
9. Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki , "Crystal structure , electric and magnetic properties of layered cobaltite $\beta\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ", *J. Solid State Chem.* **166**, 177-181 (2002). [Impact factor 2.107]
10. K. Iwasaki, H. Yamane, S. Kubota , "Synthesis and characterization of $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_2\text{O}_{6-\delta}$ ", *Physica C* **383**, 263-268 (2002). [Impact factor 0.792]
11. C. H. Pai and K. Koumoto, "The effect of powder oxidation on the thermoelectric properties of $\beta\text{-FeSi}_2$ ", *J. Korean Ceram. Soc.* **40**, 1106 (2003). [Impact Factor ---]
12. Y. F. Gao, Y. Masuda and K. Koumoto, "Microstructure-controlled deposition of SrTiO_3 thin film on self-assembled monolayers in an aqueous solution of $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ ", *Chem. Mater.* **15**, 2399 (2003). [Impact Factor 5.104]
13. Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani, W. S. Seo and K. Koumoto, "Thermoelectric performance of Bi-and Na-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ improved through ceramic texturing", *J. Mater. Chem.* **13**, 1094 (2003). [Impact Factor 4.287]
14. Y. Masuda, T. Sugiyama, W. S. Seo and K. Koumoto, "Deposition mechanism of anatase TiO_2 on self-assembled monolayers from an aqueous solution", *Chem. Mater.* **15**, 2469 (2003). [Impact Factor 5.104]
15. T. Takeuchi, S. Tsuda, T. Yokoya , "Soft X-ray emission and high-resolution photoemission study of quasi-two-dimensional superconductor Na_xHfNCl ", *Physica C* **392**, 127-129 (2003). [Impact factor 0.792]
16. Y. Miyazaki, T. Miura, M. Onoda , "Modulated structure of misfit-layered cobalt oxide $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_4]_{0.63}\text{CoO}_2$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7467-7473 (2003). [Impact factor 1.222]
17. W. Koshibae, S. Maekawa, "Electronic state of a CoO_2 layer with hexagonal structure: A Kagome lattice structure in a triangular lattice", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257003 (2003). [Impact factor 7.072]
18. W. Koshibae, S. Maekawa, "Effect of spin and orbital on thermopower in strongly correlated electron systems", *J. Magn. Magn. Mater.* **258**, 216-218 (2003). [Impact factor 1.212]
19. W. Koshibae, S. Maekawa, "Exact-diagonalization of thermoelectric response in strongly correlated electron systems", *Physica B* **329**, 897-897 (2003). [Impact factor 0.872]

20. S. Ichikawa and I. Terasaki, "Metal-insulator transition in $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ ", *Phys. Rev. B* **68** (2003) 233101. [Impact factor 3.1]
21. M. Shikano, and R. Funahashi, "Electrical and thermal properties of single-crystalline $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ structure", *Applied Physics Letters*, **82**(12), 1851-1853 (2003) [Impact factor 4.049]
22. R. Funahashi, S. Urata, T. Sano, M. Kitawaki, "Enhancement of thermoelectric figure of merit by incorporation of large single crystals in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bulk Materials", *Journal of Materials Research*, **18**(7), 1646-1651 (2003) [Impact factor 1.635]
23. M. Mikami, S. Ohtsuka, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, R. Funahashi, and M. Shikano, "Effects of KCl Addition on the K_2CO_3 Flux Growth of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Crystals for a Thermoelectric Device", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 42, Pt. 1 No. 6A, pp. 3549-3551 (2003) [Impact factor 1.171]
24. I. Matsubara, Y. Zhou, T. Takeuchi, R. Funahashi, M. Shikano, N. Murayama, W. Shin and N. Izu, "Thermoelectric Properties of Spark-Plasma-Sintered $\text{Na}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_4$ Ceramics", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **111**(4), 238-241 (2003) [Impact factor 0.769]
25. M. Mikami, R. Funahashi, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, "High-temperature thermoelectric properties of single-crystal $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ", *Journal of Applied Physics*, **94**(10), 6579-6582 (2003) [Impact factor 2.171]
26. M. Mikami, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, R. Funahashi and M. Shikano, "Thermoelectric Properties of Two Na_xCoO_2 Crystallographic Phases", *Japanese Journal of Applied Physics*, **42** Pt. 1 (12), 7383-7386 (2003) [Impact factor 1.171]
27. O. Malochkin, W. S. Seo and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ single crystal grown by a flux method", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 194 (2004). [Impact Factor 1.222]
28. Y. F. Gao, Y. Masuda and K. Koumoto, "Micropatterning of TiO_2 thin film in an aqueous peroxotitanate solution", *Chem. Mater.* **16**, 1062 (2004). [Impact Factor 5.104]
29. Y. F. Gao, Y. Masuda and K. Koumoto, "Micropatterning of lanthanum-based oxide thin film on self-assembled monolayers", *J. Colloid Interf. Sci.* **274**, 392 (2004). [Impact Factor 2.233]
30. Y. Masuda, S. Wakamatsu and K. Koumoto, "Site-selective deposition and micropatterning of tantalum oxide thin films using a monolayer", *J. Euro. Ceram. Soc.* **24**, 301 (2004). [Impact Factor 1.576]
31. Y. F. Gao, Y. Masuda, W. S. Seo, H. Ohta and K. Koumoto, " TiO_2 nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution", *Ceram. Int.* **30**, 1365 (2004). [Impact Factor 1.128]
32. Y. Masuda, W. S. Seo and K. Koumoto, "Deposition mechanism of anatase TiO_2 from an aqueous solution and its site-selective deposition", *Solid State Ionics* **172**, 283 (2004). [Impact Factor 2.190]
33. Y. F. Gao, Y. Masuda and K. Koumoto, "Micro patterning of TiO_2 thin film in an aqueous Peroxotitanate Solution", *Chem. Mater.* **16**, 1062 (2004). [Impact Factor 5.104]
34. W. S. Seo, S. J. Lee, Y. H. Lee, Y. Masuda and K. Koumoto, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ", *J. Electron Microsc.* **53**, 397 (2004). [Impact Factor 0.777]

35. N. Saito, H. Hneda, T. Sekiguchi, T. Ishigaki and K. Koumoto, "Effect of post-deposition annealing on luminescence from zinc oxide patterns prepared by electroless deposition process", *J. Electrochem. Soc.* **151**, H169 (2004). [Impact Factor 2.387]
36. J. H. Jiang, Y. Masuda and K. Koumoto, "Fabrication of super-site-selective TiO₂ micropattern on a flexible polymer substrate using a barrier-effect self-assembly process", *Adv. Mater.* **16**, 1461 (2004). [Impact Factor 7.896]
37. O. Malochkin, W. S. Seo, Y. Ono, T. Kajitani and K. Koumoto, "Anisotropy in Electrical Conductivity of (ZnO)₅In₂O₃ Single Crystal Grown by a Flux Method", *J. Ceram. Soc. Japan*, **112**(5), S622-S625 (2004). [Impact Factor 0.997]
38. M. Ohtaki, S. Shige, S. Maehara, "Enhanced Thermoelectric Performance of ZnO-based Oxide Materials", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29** (9), 2727-2730 (2004).
39. Y. Nojiri, M. Ohtaki, "Effect of Preparation Process on the Thermoelectric Performance of NaCo₂O₄", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29** (9), 2829-2832 (2004).
40. Y. Ono, N. Kato, Y. Miyazaki and T. Kajitani, "Transport Properties of Ca-doped γ -Na_{0.7}CoO₂", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **112**, S626-S628 (2004). [Impact factor 0.997]
41. Yuzuru MIYAZAKI, Yousuke SUZUKI, Mitsuko ONODA, Yoshinobu ISHII, Yukio MORII and Tsuyoshi KAJITANI, "Modulated Structure of Misfit Layered Cobalt Oxide [(Ca_{0.90}Bi_{0.10})₂(Co_{0.95}Bi_{0.05})O₃]_pCoO₂", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6252-6258 (2004). [Impact factor 1.222]
42. Yuzuru MIYAZAKI, Hidenori OGAWA and Tsuyoshi KAJITANI, "Preparation and Thermoelectric Properties of Misfit-Layered Sulfide [Yb_{1.90}S₂]_{0.62}NbS₂", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1202-L1204 (2004). [Impact factor 1.222]
43. G. Khaliullin, W. Koshibae and Maekawa, "Low Energy Electronic States and Triplet Pairing in Layered Cobaltites", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 176401(2004). [Impact factor 7.072]
44. Y. Miyazaki, "Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides", *Solid State Ionics* **172**, 463-467 (2004). [Impact factor 2.190]
45. Y. Miyazaki, "Synthesis and magnetic properties of quasi-one-dimensional compound Ca_{0.83}(Cu_{1-x}Co_x)O₂", *J. Solid State Chem.* **177**, 73-79 (2004). [Impact factor 2.107]
46. A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii and I. Terasaki, "Thermal conductivity of the thermoelectric layered cobalt oxides measured by the Harman method", *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 931-933. [Impact factor 2.3]
47. W. Kobayashi, I. Terasaki, M. Mikami and R. Funahashi, "Negative thermoelectric power induced by positive carriers in CaMn_{3-x}Cu_xMn₄O₁₂", *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) pp. 523-525. [Impact factor 1.9]
48. Y. Morita, J. Poulsen, T. Motohashi, T. Fujii, I. Terasaki, H. Yamauchi and M. Karppinen, "Oxygen nonstoichiometry and cobalt valence of the misfit-layered cobalt oxide", *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 3149-3155. [Impact factor 2.1]
49. W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Takeya, I. Tsukada and Y. Ando, "A novel heavy-fermion state in CaCu₃Ru₄O₁₂", *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2373-2376. [Impact factor 1.9]
50. K. Tanaka, T. Yoshida, A. Fujimori, D.H. Lu, Z.-X. Shen, X.-J. Zhou, H. Eisaki, Z. Hussain,

- S. Uchida, Y. Aiura, K. Ono, T. Sugaya, T. Mizuno, I. Terasaki, "Effects of next-nearest-neighbor hopping t' on the electronic structure of cuprates", *Phys. Rev. B* **70** (2004) 092503. [Impact factor 3.1]
51. I. Terasaki, H. Tanaka, A. Satake, T. Okada and T. Fujii, "Out-of-plane thermal conductivity of the layered thermoelectric oxide $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ", *Phys. Rev. B* **70** (2004) 214106. [Impact factor 3.1]
52. R. Funahashi, S. Urata, M. Kitawaki, "Exploration of n-type oxides by high throughput screening", *Applied Surface Science*, **223**, 44-48 (2004) [Impact factor 1.497]
53. H. Itahara, W. S. Seo, S. Lee, H. Nozaki, T. Tani, and K. Koumoto, "The formation mechanism of a textured ceramic of thermoelectric $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ on $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ templates through in situ topotactic conversion", *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6367 (2005). [Impact Factor 7.696]
54. H. Ohta, S-W. Kim, S. Ohta, K. Koumoto, M. Hirano and H. Hosono, "Reactive solid-phase epitaxial growth of Na_xCoO_2 ($x \sim 0.83$) via lateral diffusion of Na into cobalt oxide epitaxial layer", *Cryst. Growth Des.* **5**, 25 (2005). [Impact Factor 4.339]
55. P. X. Zhu, T. Takeuchi, H. Ohta, W. S. Seo and K. Koumoto, "Preparation and thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 / \text{Co}_3\text{O}_4$ layered nano-composite", *Mater. Trans.* **46**, 1453 (2005). [Impact Factor 0.927]
56. S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta and K. Koumoto, "High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO_3 single crystals", *J. Appl. Phys.* **97**, 034106 (2005). [Impact Factor 2.316]
57. S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO_3 epitaxial film at high temperature", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 092108 (2005). [Impact Factor 3.977]
58. Y. Nojiri, M. Ohtaki, "Site-selective Substitution by Transition Metal Cations for NaCo_2O_4 via Ion-Exchange", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113** (6), 400-404 (2005).
59. Y. Miyazaki, X. Y. Huang and T. Kajitani, "Compounds and subsolidus phase relations in the $\text{CaO-Co}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ system", *J. Solid State Chem.* **178**, 2973-2979 (2005). [Impact factor 2.107]
60. K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani, "Crystal Structure of Thermoelectric Compound $[\text{Bi}_{1.79}\text{Sr}_{1.98}\text{O}_y]_{0.63}[\text{RhO}_2]$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8557 (2005). [Impact factor 1.222]
61. J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, J. A. Chakhalian, H. Nozaki, H. Hazama, Y. Ono, T. Kajitani, "Spin state transition in Ca-doped $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ with the nominal Co valence below 3.16", *Solid State Commun.* **137**, 36 (2006). [Impact factor 1.556]
62. N. Bulut, W. Koshibae and S. Maekawa, "Magnetic Correlations in the Hubbard Model on Triangular and Kagome Lattices", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 037001 (2005). [Impact factor 7.072]
63. K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani, "Crystal Structure of the Misfit-Layered Compound $[\text{Bi}_{1.94}\text{Ba}_{1.83}\text{O}_y]_{0.56}[\text{RhO}_2]$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 179-185 (2006). [Impact factor 1.222]
64. S. Okada and I. Terasaki, "Physical properties of Bi-based rhodium oxides with RhO_2 hexagonal layers", *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 1834-1837. [Impact factor 1.2]

65. S. Okada, I. Terasaki, H. Okabe and M. Matoba, "Transport properties and electronic states of the layered rhodium oxide $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_{1.8}\text{Ba}_2\text{Rh}_{1.9}\text{O}_y$ ", *J. Phys. Soc. Jpn* **74** (2005) 1525-1528. [Impact factor 1.9]
66. T. Mizokawa, L. H. Tjeng, H.-J. Lin, C. T. Chen, R. Kitawaki, I. Terasaki, S. Lambert, and C. Michel, "X-ray absorption study of layered Co oxides with a Co-O triangular lattice", *Phys. Rev. B* **71** (2005) 193107 (4 pages). [Impact factor 3.1]
67. W. Kobayashi, S. Ishiwata, I. Terasaki, M. Takano, I. Grigoraviciute, H. Yamauchi and M. Karppinen, "Room-temperature ferromagnetism in $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-d}$ ($0.2 < x < 0.25$)", *Phys. Rev. B* **72** (2005) 104408. [Impact factor 3.1]
68. K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki, and T. Kajitani, "Crystal Structure of Thermoelectric Compound $[\text{Bi}_{1.79}\text{Sr}_{1.98}\text{O}_y]_{0.63}[\text{RhO}_2]$ ", *Jpn. J. Appl. Phys. Part1*, **44** (2005) 8557-8561. [Impact factor 1.2]
69. E. Guilemau, M. Mikami, R. Funahashi, and D. Chateigner, "Synthesis and thermoelectric properties of $\text{B}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Co}_2\text{O}_x$ layered cobaltites", *Journal of Material Research*, Vol. 20, No. 4, pp.1002-1008 (2005) [Impact factor 2.104]
70. M. Mikami, R. Funahashi, "The effect of element substitution on high-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ compounds", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 178, No. 5, pp.1670-1674 (2005) [Impact factor 1.725]
71. M. Mikami, N. Ando and R. Funahashi, "The effect of Ag addition on electrical properties of the thermoelectric compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 178, pp. 2186-2190 (2005) ([Impact factor 1.725]
72. M. Mikami, E. Guilmeau, R. Funahashi, K. Chong, D. Chateigner, "Enhancement of electrical properties of the thermoelectric compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ through use of large-grained powder", *Journal of Material Research*, Vol. 20, No. 9, pp. 2491-2497 (2005) [Impact factor 2.104]
73. H. Ohta, A. Mizutani, K. Sugiura, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Surface modification of glass substrate for oxide heteroepitaxy: Pastable three-dimensionally oriented layered oxide thin film", *Adv. Mater.* **18**, 1649 (2006). [Impact Factor 7.896]
74. S. Ohta, H. Ohta and K. Koumoto, "Grain size dependence of thermoelectric performance of Nb-doped SrTiO_3 polycrystals", *J. Ceram. Soc. Japan* **114**, 102 (2006). [Impact Factor 0.997]
75. K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, H. Yanagi, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Epitaxial film growth and superconducting behavior of sodium-cobalt oxyhydrate, $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.3$, $y \sim 1.3$)", *Inorg. Chem.* **45**, 1894 (2006). [Impact Factor 3.911]
76. K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Fabrication and thermoelectric properties of layered cobaltite, $\gamma\text{-Sr}_{0.32}\text{Na}_{0.21}\text{CoO}_2$ epitaxial films", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 082109 (2006). [Impact Factor 3.977]
77. K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "High electrical conductivity of layered cobalt oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ epitaxial films grown by topotactic ion exchange method", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 032111 (2006). [Impact Factor 3.977]
78. D. Zhan, J. D. Kuntz, A. K. Mukherjee, P. X. Zhu and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of carbon nanotube/ceramic nanocomposites", *Scripta Materialia*, **54**, 77-82 (2006).

[Impact Factor 2.161]

79. Y. Masuda, Y. Hamada, W. S. Seo and K. Koumoto, “Exfoliation of Layers in Na_xCoO_2 ”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 1632-1638 (2006). [Impact Factor 2.194]

80. W. Wunderlich and K. Koumoto, “Development of high-temperature thermoelectric materials based on SrTiO_3 layered perovskites”, *Int. J. Mater. Res.* **97**, 657 (2006). [Impact Factor ---]

81. D. Kurita, S. Ohta, K. Sugiura, H. Ohta and K. Koumoto, “Carrier generation and transport properties of heavily Nb-doped anatase TiO_2 epitaxial films at high-temperatures”, *J. Appl. Phys.* **100**, 096105 (2006). [Impact Factor 2.316]

82. K-H. Lee, H. Ohta, S-W. Kim and K. Koumoto, “Investigating Ruddlesden-Popper phase as thermoelectric materials: Nb-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$)”, *J. Appl. Phys.* **100**, 063717 (2006). [Impact Factor 2.316]

83. D. Flahaut, T. Mihara, R. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta and K. Koumoto, “Thermoelectrical properties of A-site substituted $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{MnO}_3$ system”, *J. Appl. Phys.* **100**, 084911 (2006). [Impact Factor 2.316]

84. T. Souma and M. Ohtaki, "Synthesis and Rietveld Analysis of $\text{Zn}_{4-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_3$ Bulk Crystals in the Zn-rich Region", *J. Alloy. Compds.*, **413**, 289-297 (2006).

85. V. Nong, M. Ohtaki, “High-temperature Thermoelectric Properties of Late Rare Earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **31**(2), 399-402 (2006).

86. H. Hirobe, M. Ohtaki, “Enhanced Phonon Scattering by Oxygen Defects in Metal Oxides”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **31**(2), 403-406 (2006).

87. N.V. Nong, M. Ohtaki, “Power Factors of Late Rare Earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ Oxides”, *Solid State Commun.*, **139**, 232-234 (2006).

88. S. Fujimoto, H. Kaibe, S. Sano and T. Kajitani: “Development of Transient Measurement Method for Investigating Thermoelectric Properties in High Temperature Region”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 8805-8809 (2006). [Impact factor 1.222]

89. S. Begum, Y. Ono, H. Fujishiro, T. Kajitani “Interplay between structure and magnetic properties in a perovskite manganite”, *Physica B* **385-386**, 53-56 (2006). [Impact factor 0.872]

90. S. Shamoto, Y. Hasegawa, T. Kajitani, “Two-dimensional sodium fluctuation at high temperatures in high-temperature thermoelectric material $\gamma\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 6395-6397 (2006). [Impact factor 1.222]

91. K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki, and T. Kajitani, “Crystal Structure of Misfit-Layered Compound $[\text{Bi}_{1.94}\text{Ba}_{1.83}\text{O}_y]_{0.56}[\text{RhO}_2]$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **45** (2006) 179-185. [Impact factor 1.2]

92. S. Shibusaki and I. Terasaki, “Thermoelectric Properties of Layered Oxide R_2PdO_4 ($\text{R}=\text{La}$, Nd , Sm , and Gd)”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 024705. [Impact factor 1.9]

93. T.T. Tran, K. Takubo, T. Mizokawa, W. Kobayashi, and I. Terasaki, “Electronic structure of $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ studied by x-ray photoemission spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 193105. [Impact factor 3.1]

94. T. Nakano and I. Terasaki, "Giant nonlinear conduction and thyristor-like negative derivative resistance in BaIrO_3 single crystals", *Phys. Rev. B* **73** (2006) 195106. [Impact factor 3.1]
95. W. Kobayashi and I. Terasaki, "Transport properties of the thermoelectric layered cobalt oxide Pb-Sr-Co-O single crystals", *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 072109. [Impact factor 4.0]
96. R. Funahashi, M. Mikami, "A portable thermoelectric-power-generating module of composed of oxide devices, *Journal of Applied Physics*", Vol.99 No. 6, pp. 066117 (2006) [Impact factor 2.316]
97. M. Mikami, K. Chong, Y. Miyazaki, T. Kajitani, T. Inoue, S. Sodeoka, and R. Funahashi, "Bi-Substitution Effects on Crystal Structure and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Single Crystals", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No.5A, pp. 4131-4136 (2006) [Impact factor 1.222]
98. M. Mikami, N. Ando, E. Guilmeau, and R. Funahashi, "Effect of Bi Substitution on Microstructure and Thermoelectric Properties of Polycrystalline $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ ", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No.5A pp. 4152-5158 (2006) [Impact factor 1.222]
99. D. Flahaut, C. Goupil, S. Hebert, S. Lemonnier, J. Noudem, A. Maignan, and R. Funahashi, "Thermoelectric performances of perovskite transition-metal oxides at high temperature, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*", Vol. 31 No. 2, pp. 371-374 (2006)
100. M. Hirai, T. Mihara, and R. Funahashi, Preparation of new thermoelectric materials by thin-film technology, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol. 31 No. 2, pp.395-398 (2006)
101. D. Flahaut, T. Mihara, R. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, "Thermoelectrical properties of A-site substituted $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{MnO}_3$ system", *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, 084911.1-081911.4 (2006) [Impact factor 2.316]
102. R. Funahashi, S. Urata, T. Mihara, N. Nabeshima, K. Iwasaki, "Power generation using oxide thermoelectric modules, *Advances in Science and Technology*, Vol. 46, pp.158-167 (2006)
103. H. Ohta, S-W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Giant Thermoelectric Seebeck Coefficient of a Two-dimensional Electron Gas in SrTiO_3 ", *Nat. Mater.* **6**, 129 (2007). [Impact Factor 19.194]
104. M.Yamamoto, H. Ohta and K. Koumoto, "Thermoelectric phase diagram in a $\text{CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 072101 (2007). [Impact Factor 3.977]
105. K-H. Lee, S-W. Kim, H. Ohta and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of layered perovskite-type $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y)_2\text{O}_7$ ", *J. Appl. Phys.* **101**, 083707 (2007). [Impact Factor 2.316]
106. K-H. Lee, Y-F. Wang, S-W. Kim, H. Ohta and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of Ruddlesden-Popper phase *n*-type semiconducting oxides: La-, Nd-, and Nb-doped $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **4**[4], 326 (2007). [Impact Factor 1.663]
107. K. Sugiura, H. Ohta and K. Koumoto, "Thermoelectric Performance of Epitaxial Thin Films of Layered Cobalt Oxides Grown by Reactive Solid-Phase Epitaxy with Topotactic Ion-Exchange Methods", *Int. J. Adv. Ceram. Technol.*, **4**[4], 308-317 (2007). [Impact Factor

1.663]

108. Y-F. Wang, K-H. Lee, H. Ohta and K. Koumoto, "Fabrication and thermoelectric properties of heavily rare-earth metal doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$) ceramics", *Ceram. Int.* (in press) [Impact Factor 1.128]

109. T. Souma, M. Ohtaki, M. Shigeno, Y. Ohba, N. Nakamura, T. Shimozaaki, "Jointing Technique and Power Generation Characteristics of p- NaCo_2O_4 /n-ZnO Oxide Thermoelectric Modules", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, in press (2007).

110. W. Koshibae, A. Oguri and S. Maekawa, "Hall effect in CoO_2 layers with a hexagonal structure", *Phys. Rev. B* **75**, 205115 (2007). [Impact factor 3.107]

111. W. Koshibae, H. Murata and S. Maekawa, "Theoretical study of the electronic structure in β -pyrochlore oxides", *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1005-1007 (2007). [Impact factor 1.212]

112. N. Bulut, W. Koshibae and S. Maekawa, "Magnetic correlations of the Hubbard model on frustrated lattices", *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 511-513 (2007). [Impact factor 1.212]

113. K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani, "Modulated Structure of $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{2.0}\text{Rh}_{1.6}\text{O}_x$ ", *Key Eng. Mater.* **336-338**, 818-821 (2007).

114. T. Kajitani, Y. Miyazaki, Y. Ono, S. Begum and K. Yubuta, "Static and Dynamic Characteristics of Thermoelectric Ceramics", *Key Eng. Mater.* **336-338**, 826-830 (2007).

115. D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta and T. Kajitani, "Superspace Group Approach to the Crystal Structure of $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 304-310 (2007). [Impact factor 1.222]

116. K. Yubuta, Y. Hasegawa, Y. Miyazaki and T. Kajitani, "Crystal Structure of $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$ Compound Studied by High-Resolution Electron Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 712-715 (2007). [Impact factor 1.222]

117. Y. Ono, K. Satoh, T. Nozaki and T. Kajitani, "Structural, Magnetic and Thermoelectric Properties of Delafossite-type Oxide, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)", *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 1071-1075 (2007). [Impact factor 1.222]

118. K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani, "Structure and high temperature properties of Delafossite-type oxide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)", *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 5226-5229 (2007). [Impact factor 1.222]

119. R. Funahashi, T. Mihara, S. Urata, A. Kegasa, "Preparation and properties of thermoelectric pipe-type modules", 2006 International Conference on Thermoelectrics, pp. 58-61 (2007)

120. S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, "Power generation of p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n-type CaMnO_3 module", 2006 International Conference on Thermoelectrics, pp. 501-504 (2007)

121. D. Flahaut, R. Funahashi, K. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, "Effect of the Yb substitutions on the thermoelectric properties of CaMnO_3 ", 2006 International Conference on Thermoelectrics pp. 103-106 (2007)

122. D. Flahaut, R. Funahashi, T. Mihara, "Preparation of p-type materials thin-film by using buffer layer", 2006 International Conference on Thermoelectrics, pp. 465-467 (2007)

123. E. Guilmeau, M. Pollet, D. Grebille, M. Hervieu, H. Muguerra, R. Cloots, M. Mikami, and R. Funahash, "Nanoblock Coupling Effect in Iodine Intercalated $[\text{B}_{0.82}\text{CaO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.69}$ Layered

Cobaltite”, *Inorganic Chemistry*, Vol. 46, No. 6, pp.2124-2131 (2007) [Impact factor 3.911]

124. Y. Mune, H. Ohta, K. Koumoto, T. Mizoguchi and Y. Ikuhara, “Enhanced Seebeck coefficient of quantum-confined electrons in $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ superlattices”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192105 (2007).

125. K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, T. Saito, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, “Thermoelectric properties of the layered cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ epitaxial films fabricated by topotactic ion-exchange method”, *Mater. Trans.* **48**, 2104 (2007).

126. Y. Wang, K-H. Lee, H. Hyuga, H. Kita, K. Inaba, H. Ohta and K. Koumoto, “Enhancement of Seebeck coefficient for $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_2$ by Sm-substitution: Crystal symmetry restoration of disordered TiO_6 octahedra”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 242102 (2007).

127. K. Kato, M. Yamamoto, S. Ohta, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, H. Iwasaki, H. Ohta and K. Koumoto, “The effect of Eu-substitution on thermoelectric properties of $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ ”, *J. Appl. Phys.* **102**, 116107 (2007).

128. Power Generation of p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n-type CaMnO_3 Module, S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, A. Kosuga, S. Sodeoka, and T. Tanaka, Proceedings of 31st International Conference on Advanced Ceramic and Composites, pp. 161-169 (2007)

129. K. Ohnishi, M. Ohtaki, “Development of Oxide Thermoelectric Modules with a High Density Packing by Using Ceramic Honeycomb”, *Proc. 9th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci.*, pp. 63-64 (2007).

130. H. Ikeda, M. Ohtaki, “Molecular Templating Electrochemical Synthesis of Nano-Superlattice Thin Films of Layered Oxides and Their Electromagnetic Properties”, *Proc. 9th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci.*, pp. 95-96 (2007).

131. T. Masuda, M. Ohtaki, “Suppression of Thermal Conductivity In Metal Oxides Due to Order-Disorder Transition of Oxide Ion Sublattice”, *Proc. 9th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci.*, pp. 119-120 (2007).

132. T. Sugahara, M. Ohtaki, T. Souma, “Thermoelectric Properties of Double-Perovskite Oxide $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ with A-Site Substitution”, *Proc. 9th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci.*, pp. 137-138 (2007).

133. K-H. Lee, Y. Mune, H. Ohta and K. Koumoto, “Thermal stability of giant thermoelectric Seebeck coefficient for $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ superlattices at high temperature”, *Appl. Phys. Express* **1**, 015007 (2008).

134. A. Mizutani, K. Sugiura, H. Ohta and K. Koumoto, “Epitaxial film growth of Li_xCoO_2 ($0.6 < x < 0.9$) via topotactic ion exchange of $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ ”, *Cryst. Growth Des.* (in press)
(掲載時期不明)

135. H. Ohta, Y. Mune, K. Koumoto, T. Mizoguchi and Y. Ikuhara, “Critical thickness for giant thermoelectric Seebeck coefficient of 2DEG confined in $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ superlattices”, *Thin Solid Films* (in press) (WEB 上では既に掲載されています)

136. Y. Wang, K-H. Lee, H. Ohta and K. Koumoto, “Fabrication and thermoelectric properties of heavily rare-earth metal-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$) ceramics”, *Ceram. Int.* (in press)(掲載時期不明)

(2)その他の著作物（総説、書籍など 62 件）

1. 平野晋吾、磯部真也、谷 俊彦、増田佳丈、河本邦仁、“高温熱電変換材料の新展開－層状構造(ZnO)_mIn₂O₃セラミックスの熱電物性－”、セラミックデータブック 2002 30、80-82 (2002).
2. T. Tani and K. Koumoto, "Texture Engineering of Oxide Thermoelectrics by Reactive Templated Grain Growth Method", pp.147-157 in *Oxide Thermoelectrics* edited by K. Koumoto, I. Terasaki and N. Murayama, Research Signpost, India, 2002.
3. 河本邦仁、“酸化物熱電変換材料の将来”、未来材料 3 [5], 30-37 (2003).
4. 大瀧倫卓、“未利用熱エネルギー回収に向けた次世代酸化物熱電変換材料の開発”、Eco Industry, 8 (3), 35-43 (2003).
5. 大瀧倫卓、“熱電エネルギー変換と酸化物熱電材料の研究開発動向”、フジコー技報、11, 26-31, (2003).
6. Fujii, I. Terasaki, “Block-layer concept for the layered cobalt oxide: a design for thermoelectric oxides” in “Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride” eds M. G. Kanatzidis, M. G. Mahanti and T. P. Hogan (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003) pp.71-87.
7. 寺崎一郎、“強相関電子系と熱電変換材料”、応用磁気学会誌 27 (2003) 172-179.
8. 寺崎一郎、“コバルト酸化物の超伝導”、日本物理学会誌 58 (2003) 579.
9. 寺崎一郎、“おもしろくて役に立つコバルト酸化物”、パリティ 2003 年 10 月号 pp. 64-67
10. 舟橋良次、小林哲彦、“マテリアミクスによるマテリアルハンティング”、JITA NEWS, No.2, 2003, pp.16-19 (2003)
11. 舟橋良次、“酸化物熱電材料の合成・評価技術を確立”、日経先端技術 No.35 pp. 2-3 (2003)
12. 寺崎一郎、“層状コバルト酸化物の結晶構造と熱電特性”、日本結晶学会誌 46 (2004) 27-31.
13. 寺崎一郎、三上祐史、舟橋良次 “高温熱電発電材料としての層状酸化物熱電変換材料・素子の開発”、金属 74 (2004) 773-778.
14. 寺崎一郎 “廃熱から電気を作る環境にやさしいセラミックス”、ブルーバックス「応用物理の最前線」第 7 章（講談社、2004 年）
15. 寺崎一郎、“遷移金属酸化物の熱起電力：強相関電子系の熱力学”、熱測定 31 (2004) 164-171
16. 寺崎一郎、“熱電変換材料の設計指針と高効率材料の開発”、Material Stage 4 (10)

(2004) 28-34

17. 寺崎一郎, “酸化物による熱電変換”, 未来材料 **4** (12) (2004) 30-35
18. 舟橋良次、三上祐史, “高温廃熱発電”を可能にする有望材料 コバルト酸化物系の熱電素子に期待、月刊エネルギー、37(2)、113-117 (2004)
19. 太田裕道、太田慎吾、河本邦仁, “ n 型酸化物熱電変換材料の設計指針-ペロブスカイト型 SrTiO_3 ”, マテリアルインテグレーション **Vol. 18**, 2 (2005).
20. 河本邦仁, “酸化物熱電変換材料の魅力”, セラミックス、**40**(7), 509-513 (2005).
21. 河本邦仁、日刊工業新聞社「熱電変換材料」(総論 3 / 各論 2.5)、(社) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編、2005 年 10 月 31 日 初版発行
22. 太田裕道、日刊工業新聞社「熱電変換材料」(各論 3.3)、(社) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編、2005 年 10 月 31 日 初版発行
23. 大瀧倫卓, “セラミックスの電磁氣的・光学的性質 VI. 熱電性 セラミックスの熱電的性質とその測定法”, セラミックス, **40** (1), 39-46 (2005).
24. 大瀧倫卓, “新しい熱電変換材料としての金属酸化物 -層状コバルト酸化物を中心に-”, Eco Industry, **10** (10), 13-20 (2005).
25. 大瀧倫卓, “酸化亜鉛系”, 日本セラミックス協会・日本熱電学会編 環境調和型新材料シリーズ「熱電変換材料」, 日刊工業新聞社 (2005), ISBN 4-526-05538-7, 各論第 2 章 3 節, pp.163-169.
26. 大瀧倫卓, “ナノ熱電材料”, ナノコンポジットマテリアル, フロンティア出版 (2005), ISBN 4-902410-06-0, 第 5 章 2 節, pp. 233-237.
27. 寺崎一郎, “強相関電子系に学ぶ秩序の競合と新現象・新物質”, 応用物理学会誌 **74** (2005) 3-8
28. 寺崎一郎, “均一な系の不均一現象: 有機導体の巨大非線形伝導” 日本物理学会誌 **60** (2005) 212-215
29. I. Terasaki, “Layered cobalt oxides as a thermoelectric material”, Frontiers in Magnetic Materials edited by A. V. Narlikar (Springer, Berlin Heidelberg, 2005) pp. 327-346
30. 寺崎一郎, “層状物質の熱電材料としての応用”, 無機ナノシートの科学と応用 (シーエムシー出版, 2005) pp. 387-396
31. 寺崎一郎, “層状遷移金属酸化物による熱電変換材料の設計”, マテリアルインテグレーション **Vol. 18**, No.9 pp. 7-11 (2005)
32. 舟橋良次, “棄てる熱から発電 セラミックス材料で実用可能な高温用熱電発電モジュールを実現”, 産総研 TODAY、Vol. 5, No. 8, pp.14-17 (2005)
33. 舟橋良次, “高温廃熱回収でエネルギー問題に貢献するセラミックス熱電発電モジュールの開発”, OHM No. 8, pp. 2-3 (2005)

34. 舟橋良次、“熱を直接電気に変えるモジュールで廃熱利用にも道”、商工ジャーナル、10月号、pp. 70-73 (2005)
35. 舟橋良次、“セラミックスで発電～実用可能な高温用熱電発電モジュールを開発～”、JITA ニュースレター、No.7, pp. 2 (2005)
36. 舟橋良次、“層状コバルト系-II”、“酸化物熱電モジュール”、環境調和型新材料シリーズ-熱電変換材料、pp. 156-162, 233-238 (2005)
37. K. Koumoto, I. Terasaki, and R. Funahashi, “Complex oxide materials for potential thermoelectric applications”, *MRS Bull.* **31**, 206 (2006). [Impact Factor 5.671]
38. H. Ohta, “Reactive Solid-Phase Epitaxy: A powerful method for epitaxial film growth of complex layered oxides [Review]”, *J. Ceram. Soc. Japan* **114**, 147 (2006). [Impact Factor 0.997]
39. K. Koumoto, I. Terasaki, T. Kajitani, M. Ohtaki and R. Funahashi, “Oxide Thermoelectrics” in *Thermoelectrics Handbook - Macro to Nano* edited by D. M. Rowe, CRC Press (Taylor & Francis), Boca Raton, pp.35-1~35-15 (2006).
40. 河本邦仁、寺崎一郎、梶谷 剛、大瀧倫卓、舟橋良次、“酸化物熱電変換材料の創製”、境 哲男、小林哲彦企画監修「ユビキタスエネルギーの最新技術」、シーエムシー出版、P.270-277 (2006).
41. (独) 科学技術振興機構編、“ナノテクとエネルギー”、丸善、2006. (分担執筆)
42. K. Koumoto, I. Terasaki, T. Kajitani, M. Ohtaki, R. Funahashi, “Oxide Thermoelectrics”, in “Thermoelectrics Handbook: macro to nano”, D. M. Rowe Ed. (2006), CRC Press, Boca Raton, ISBN 0-8493-2264-2, pp. 35-1 - 35-15.
43. 河本邦仁、寺崎一郎、梶谷剛、大瀧倫卓、舟橋良次、“酸化物熱電変換材料の創製”、ユビキタスエネルギーの最新技術 (2006)、シーエムシー出版、ISBN 4-88231-565-3, pp. 270-277.
44. 大瀧倫卓、“セラミックスの熱電的性質とその測定法”、セラミックスの電磁氣的・光学的性質 (2006)、日本セラミックス協会編、ISBN 4-931298-47-8, pp. 111-118.
45. 大瀧倫卓、“酸化物系熱電変換材料の研究開発状況”、熱電変換システムの高効率化・高信頼性化技術 (2006)、技術情報協会、ISBN 4-86104-100-7, pp. 28-45.
46. 梶谷 剛 “ナノマテリアル工学大系第2巻ナノ金属” 井上明久監修、フジテクノシステム、担当：第8節熱電材料、p.134-149 (2006)
47. 梶谷 剛 “電子材料ハンドブック”、朝倉書店、木村忠正、八百隆文、奥村次徳、豊田太郎編、[3.9.3 強相関物質系熱電子材料、3.9.4 その他の熱電子材料] p.274-285 (2006)
48. K. Koumoto, I. Terasaki, T. Kajitani, M. Ohtaki and R. Funahashi, “Oxide Thermoelectrics”, Chapter 35 in "Thermoelectrics Handbook" edited by M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 2006), pp. 35-1-35-15

49. K. Koumoto, I. Terasaki and R. Funahashi “Complex Oxide Materials for Potential Thermoelectric Applications”, (MRS Bulletin, vol.31-No.3, 2006), pp. 206-210
50. 河本邦仁, 寺崎一郎, 梶谷 剛, 大瀧倫卓, 舟橋良次, “酸化物熱電材料の創製”ユビキタスエネルギーの最新技術 CRC 出版 (2006) pp. 270-27
51. 舟橋良次, “熱電変換材料の高性能化の動向、電気学会技術報告会”, 1042 号、pp.8-12 (2006)
52. 舟橋良次, 捨てられている熱を電気に！熱電材料、経済産業ジャーナル Vol.39 No.5, pp.66-67 (2006)
53. 舟橋良次, 高温廃熱回収でエネルギー問題に貢献するセラミックス熱電発電モジュールの開発、先端技術技術要覧、pp. 76-77 (2006)
54. 舟橋良次, 清水洋, 熱電材料の多様化と今後の展開、ユビキタスエネルギーの最新技術、pp. 259-262 (2006)
55. 舟橋良次, 小型酸化物熱電モジュール、ユビキタスエネルギーの最新技術、pp. 283-287 (2006)
56. 舟橋良次, 熱電変換材料の超分子設計、超高分子研究会アニュアルレビューNo.27 pp.6-7 (2006)
57. 杉浦健二、太田裕道、河本邦仁、”層状コバルト酸化物エピタキシャル薄膜成長”、*Fine Ceramics Report* **Vol. 25** [1], 23-28 (2007).
58. 大瀧倫卓, “熱エネルギーを電気に変えるセラミックス-新しい酸化物熱電変換材料の開発-”, ペトロテック, **30** (9), 1-7 (2007).
59. 太田裕道, 「脱・重金属!! ありふれた金属酸化物で廃熱を電気に変える」 化学 **Vol. 62**, 31 (2007).
60. 河本邦仁, 「n 型酸化物熱電変換材料の開発」、応用物理 76 巻、1374 (2007).
61. 河本邦仁, 「熱から電気を取出す夢の結晶－熱電変換材料－」、現代化学 2007 年 11 月号 48 ページ
62. 廃熱を有効利用する酸化物熱電発電モジュールの開発、舟橋良次、浦田さおり、応用物理、Vol. 77, No. 1, pp.45-48 (2007.12)

(3)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

招待講演 (92 件)

(国内会議 50 件、国際会議 42 件)

国内会議招待講演 50 件

1. 河本邦仁, “酸化物熱電変換材料の創製”、第 50 回応用物理学関係連合講演会 2003

年 3 月 27 日～30 日

2. 河本邦仁、“熱電変換材料概論”、日本セラミックス協会高温材料部会技術講習会、東京、2003 年
3. 河本邦仁、“酸化物熱電変換材料のナノブロックインテグレーション”、日本化学会東北支部層間化学コロキウム、田沢湖、2003 年
4. 寺崎一郎、“層状コバルト酸化物の物理：強相関電子系の熱力学”、青山学院大学 COE ワークショップ 2003 年 7 月 25 日
5. 寺崎一郎、“磁性体の熱電現象：新しい応用を目指して”、日本応用磁気学会シンポジウム 2003 年 9 月 18 日
6. 舟橋良次、熱電変換素子の開発動向(2) <酸化物素子・スキテルダイト素子>、電気学会熱電講習会、東京、2003 年 5 月 23 日(2003)
7. 舟橋良次、“高温廃熱を利用した熱電発電の可能性”、粉体工業技術協会 電池製造技術分科会、伊丹、2003 年 5 月 28 日(2003)
8. 舟橋良次、熱電発電による有効利用、技術情報協会セミナー、東京、2003 年 10 月 30 日(2003)
9. 舟橋良次、浦田さおり、水野克久、幸内巧、三上祐史、鄭剛志、n 型熱電酸化物の探索と発電素子の作製、金属材料研究所研究会、仙台、2003 年 11 月 13 日 (2003)
10. 舟橋良次、熱電発電の現状と研究開発動向、経済産業省近畿経済産業局 EE ネットフォーラム、大阪、2003 年 12 月 19 日(2003)
11. 河本邦仁、“酸化物熱電変換材料創製の新たな挑戦”、日本セラミックス協会 2004 年年会、湘南工科大学(神奈川)、2004 年 3 月 22 日～24 日
12. 河本邦仁、“ナノブロック積層・自己組織化配向による酸化物熱電変換材料の創製”、北陸先端大材料科学研究科セミナー、石川県、2004 年 1 月 15 日
13. 河本邦仁、“熱電変換－環境負荷低減のための熱利用技術”、武蔵工業大学学術フロンティアシンポジウム、東京、2004 年 3 月 16 日
14. 大瀧倫卓、“熱電変換材料の固体化学”、日本セラミックス協会2004年会戦略フォーラム、湘南工科大学、2004年3月22日
15. 大瀧倫卓、甲斐田稔、“ AMO_4 型低次元構造酸化物の合成と物性”、日本セラミックス協会第17回秋季シンポジウム、北陸先端科学技術大学院大学、2004年9月17日～19日
16. 小椎八重 航,” コバルト酸化物の熱起電力” NAREGI 冬の学校 2004,K K R蔵王白銀荘 山形県蔵王温泉, 2004 年 12 月 20 日～22 日
17. 寺崎一郎,” 層状コバルト酸化物の熱電特性とその物理”, 北陸先端大学院大学 材料科学セミナー 2004年1月15日

18. 寺崎一郎, “金属－絶縁体転移と電荷不均一”, 東北大金研 IFCAM 研究会 "Nanoscience based on transition metals" 2004 年 3 月 3～5 日
19. 寺崎一郎, “層状コバルト酸化物熱電材料とナノブロック・インテグレーション”, 応用物理学会シンポジウム 工学院大学 2004 年 3 月 30 日
20. 舟橋良次, 熱電交換による廃熱発電～捨てる熱のリサイクル～、先端技術基礎セミナー (ファインセラミックス技術講座)、名古屋、2004 年 1 月 15 日
21. 舟橋良次, 酸化物材料を用いた未利用廃熱からの熱電発電～捨てる熱のリサイクル～、石川県産業大学講座技術セミナー、金沢、2004 年 1 月 23 日
22. 舟橋良次, 熱電変換素子技術の研究開発と今後の課題、EE ネット 環境・エネルギー総合シンポジウム、大阪、2004 年 3 月 16 日
23. 舟橋良次, 熱電変換材料の開発と熱電発電の可能性、電気学会、高効率熱電変換材料調査専門委員会、東京、2004 年 3 月 4 日
24. 河本邦仁, “ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製”、武蔵工業大学学術フロンティアシンポジウム、東京、2005 年 3 月 11 日
25. 太田裕道、太田慎吾、杉浦健二、河本邦仁, “酸化物熱電変換材料のエピタキシャル薄膜成長”、第 18 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、大阪府立大学(大阪)、2005 年 9 月 27 日～29 日
26. 大瀧倫卓, “酸化物熱電材料の開発と熱電エネルギー変換の新展開”, 筑波大学第 4 回化学セミナー、筑波大学、2005 年 1 月 12 日
27. 舟橋良次, “セラミックス熱電発電の可能性～モバイル充電から廃熱回収まで～”、滋賀県 FCF 第 58 回例会、滋賀 6 月 10 日 (2005)
28. 舟橋良次, “酸化物熱電変換材料の可能性、熱電講習会 2005”、愛知、2005 年 9 月 2 日
29. 舟橋良次, “熱を電気に～熱電発電・ユビキタス電源から廃熱利用まで～”、平成 17 年度応用物理学会関西支部シンポジウム、大阪、11 月 22 日 (2005)
30. 舟橋良次, “高温廃熱利用を可能にするセラミックス熱電発電”、広島市熱電変換材料研究会、広島、12 月 9 日 (2005)
31. 河本邦仁, “酸化物熱電変換材料の新展開”、武井セミナー、軽井沢、2006 年 7 月 14 日～15 日
32. 杉浦健二、太田裕道、水谷篤史、野村研二、斎藤智浩、幾原雄一、柳博、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁, “反応性固相エピタキシャル成長法を利用した層状コバルト酸化物エピタキシャル薄膜の作製と熱電特性”、第 67 回応用物理学会学術講演会、2006 年 8 月 29 日～9 月 1 日、立命館大学(滋賀)
33. 河本邦仁, “ナノブロックインテグレーションによる酸化物熱電材料の創製”、産総研関西セ

- ンター第1回ナノテクシンポジウム、産総研関西センター(大阪)、2006年11月21日
34. 河本邦仁、“酸化物熱電変換材料の創製と応用”、粉体粉末冶金協会秋季大会、大阪大学、2006年12月5日～7日
35. 宮崎 譲 “ナノブロックインテグレーションによる層状コバルト酸化物系熱電変換材料の開発”、応用物理学会 多元系機能材料研究会(蔵王)2006年11月17日～18日
36. 寺崎一郎、“高温超伝導が教えてくれたこと:秩序の競合と巨大応答”、春季 第53回応用物理学関係連合講演会 2006年3月23日
37. 舟橋良次、酸化物熱電発電の可能性 ～モバイル充電から廃熱回収まで～、平成18年郡山計量管理協会定期総会記念講演、郡山、5月26日 (2006)
38. 舟橋良次、浦田さおり、三原敏行、“高温用酸化物熱電システムの開発”、第67回応用物理学会学術講演会、草津 滋賀県8月31日 (2006)
39. 舟橋良次、浦田さおり、小林哲彦、“マテリオミクスによるマテリアルハンティング～正しく、速く、少なく、そして高く～”第104回電子セラミック・プロセス研究会、湘南工科大学三田キャンパス、9月30日 (2006)
40. 舟橋良次、浦田さおり、“蒸気と電気を同時発生する熱電発電モジュール”広島市熱電変換材料研究会、広島、10月20日 (2006)
41. 舟橋良次、浦田さおり、“酸化物熱電モジュールによる熱交換と発電”、粉体粉末冶金協会 平成18年秋季大会、大阪12月5日 (2006)
42. 舟橋良次、“酸化物熱電発電システムの開発 - ナノからミリへ - ”、舟橋良次、早稲田大 COE プログラム第9回 COE セミナー、東京 12月14日 (2006)
43. 船橋良次、“酸化物熱電材料の現状と新展開 酸化物熱電モジュールの作製と発電性能 - ナノからミリへ - ”、秋田熱電材料研究会、秋田3月20日 (2006)
44. 浦田さおり、“酸化物熱電モジュールの作製と発電性能”、秋田熱電材料研究会、秋田、3月20日 (2006)
45. 河本邦仁、“日本発・酸化物熱電材料の新展開”、日本金属学会春期大会、千葉工業大学(習志野)、2007年3月27日
46. 河本邦仁、“熱から直接電気を取り出す夢の結晶ー熱電変換材料”、JST 基礎研究報告会、東京大学安田講堂、2007年5月29日
47. 河本邦仁、“ナノ構造を制御して機能を生み出す”、日本セラミックス協会基礎科学セミナー、物質・材料研究機構(つくば)、2007年7月27日
- 48.河本邦仁、“酸化物熱電変換材料の開発”、熱電気エネルギー技術財団シンポジウム、東

京国際フォーラム(東京)、2007 年 9 月 26 日

49. 大瀧倫卓,「熱エネルギー高度利用のための環境調和型熱電変換材料の開発」,立命館大学学術フロンティア 研究成果シンポジウム,立命館大学,2007.2.14.

50. 宮崎 譲、梶谷 剛 “ナノブロックインテグレーションによる層状コバルト酸化物系熱電変換材料の開発”、シンポジウム「多元化合物とナノテクノロジー」、第 54 回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学相模原キャンパス、27p-W-6 2007 年 3 月 27-30 日

国際会議招待講演 42 件

1. K. Koumoto, S. Isobe, T. Tani, Y. Masuda and W-S. Seo, “Thermoelectric performance of zinc indium oxide improved through ceramic texturing”, *CIMTEC 2002 3rd Forum on New Materials, 2nd International Conference “Mass and Charge Transport in Inorganic Materials”*, Florence (Italy), Jul 14-18, 2002

2 M. Ohtaki and K. Shouj, "Gas-phase Control on Solid State Synthesis of NaCo_2O_4 Layered Oxide", JST/CREST Satellite Meeting IUMRS-ICAM2003, Oct 11, 2003

3 M. Ohtaki, S. Shige, and S. Maehara, "Enhanced Thermoelectric Performance of ZnO-based Oxide Materials", 8th IUMRS Int. Conf. Adv. Mater. (IUMRS-ICAM2003), Oct 8-13, 2003

4 I. Terasaki, “The physics of the CoO_2 block in NaCo_2O_4 ”, The 8th International Conference on Advanced Materials (ICAM2003), Yokohama, Oct 8-13, 2003

5. I. Terasaki, “Nano-block integration approach to the thermoelectric Co oxides”, SCENET-2 Workshop, Saint Fe Liu, Spain, Nov 15-17, 2003

6. R. Funahashi, S. Urata, and M. Kitawaki, Exploration of n-type Oxides by High Throughput Screening, 5th Annual International Symposium on Combinatorial Approaches for New Materials Discovery, San Jose USA, Feb 20, 2003

7. R. Funahashi, M. Mikami, S. Urata, T. Kouuchi, K. Mizuno, and K. Chong, Thermoelectric Properties of Ni-based oxides, IUMRS-ICAM, Yokohama, 2003 年 10 月 12 日 (2003)

8. R. Funahashi, S. Urata, M. Mikami, K. Mizuno, T. Kouuchi, and K. Chong, Exploration of thermoelectric Oxides and Development of Modules Consisting of the Oxide Devices, MRS Fall Meeting 2003, Boston USA, Dec. 01, 2003 (2003)

9. K. Koumoto, “A challenge to create novel oxide thermoelectrics”, The 23rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2004), Adelaide (Australia), Jul 25-29, 2004

10. K. Koumoto, S. Ohta and H. Ohta, “Heavily-Doped 3d Transition Metal Oxides as N-type Thermoelectric Materials”, 8th EUROPEAN WORKSHOP ON THERMOELECTRICS OF EUROPEAN THERMOELECTRIC SOCIETY, KRAKOW (Poland), Sep 15-17, 2004

11. K. Koumoto, “Heavy-Electron Oxide Semiconductors for High-Efficiency Thermoelectric Energy Conversion”, IUMRS-ICA2004, Hsinchu (Taiwan), Nov 16-18, 2004

12. K. Koumoto, “New Approach in Exploration of Oxide Thermoelectrics”, 韓国材料学会第 8

回新素材シンポジウム、茂朱（韓国）、2005年5月26日～27日

13. K. Koumoto, "Layered Perovskite-Type Strontium Titanate for Thermoelectric Materials", 第4回アジアエレクトロセラミックス会議(AMEC-4), Hanzhou (China), 2005年6月27日～30日
14. K. Koumoto, H. Ohta, S. Ohta and K. Kato, "Natural Superlattice Oxides for Thermoelectric Materials---Layered Perovskite-type Strontium Titanate", 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, PacRim6, Maui (USA), Sep 11-16, 2005
15. H. Ohta, S. Ohta and K. Koumoto, "Large Thermoelectric Response of SrTiO₃", SSTE-1 [as a special symposium of the Fourth China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-4)], Chengdu (China), 2005年10月23日～26日
16. H. Ohta, S-W. Kim, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Giant Seebeck effect originating from 2DEG at the TiO₂/SrTiO₃ heterointerface", 2005 MRS FALL MEETING, Boston (USA), 2005年11月28日～12月2日
17. M. Ohtaki, "Nanostructure Design for High-Performance Thermoelectric Oxide Ceramics", The Fourth China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-4), Chengdu, Oct 23-26, 2005
18. T. Kajitani "Static and Dynamic Characteristics of Thermoelectric Ceramics" CICC-4 Chengdu, Sichuan Province, China 2005年10月23日～26日
19. I. Terasaki, "Thermoelectric properties of layered transition-metal oxides", the 24th International Conference on Thermoelectrics (ICT2005), Clemson, June 19-24, 2005
20. I. Terasaki and W. Kobayashi, "Thermoelectric properties of the AA'₃B₄O₁₂-type ordered perovskite oxides", International Conference on Perovskite, Dubendorf, September 5-7, 2005
21. I. Terasaki, "Novel physics of the layered cobalt oxides: from thermoelectricity to ferromagnetism", The 4th China International Conference on High-Performance Ceramics, Chengdu, October 23-26, 2005
22. I. Terasaki, "Novel physics and functions in the layered cobalt oxides from thermoelectricity to ferromagnetism", The 3rd Hiroshima Workshop, November 16-19, 2005
23. I. Terasaki, "Introduction to thermoelectricity", in Materials for energy conversion devices, eds. C. C. Sorrell, S. Sugihara and J. Nowotny, (Woodhead Publishing, Cambridge, 2005) Chapter 13 pp. 339-357
24. R. Funahashi, T. Mihara, M. Mikami, S. Urata, and N. Ando, "Power generation of thermoelectric oxide modules", The 24th International Conference on Thermoelectrics, Clemson University, USA, Jun 22, 2005
25. R. Funahashi, T. Mihara, M. Mikami, S. Urata, and N. Ando, "Thermoelectric Modules for High Temperature Waste Heat", International Symposium on EcoTopia Science 2005, Japan, Nagoya, 9 Aug 9, 2005
26. R. Funahashi, T. Mihara, S. Urata, N. Ando, "Fabrication of Thermoelectric Modules

Consisting of Oxide Legs", Pacific Rim6, Hawaii USA, 15 Sep 15, 2005

27. R. Funahashi, M. Mikami, S. Urata, and N. Ando, "Fabrication and power generation of oxide thermoelectric modules", The Fourth China International Conference on High-Performance Ceramics, China, 25 Oct (2005)

28. K. Koumoto, K. Y. Lee, Y. F. Wang and H. Ohta, "Layered Perovskite-type Strontium Titanate for Thermoelectric Materials", CIMTEC2006, Sicily (Italy), Jun 4-9, 2006

29. M. Ohtaki, R. Hayashi, "Self-Assembly Synthesis of Iron Oxide Superlattice Showing Anomalous Spin-phase Transitions Driven by Highly Regulated Interlayer Nanospace", The Second International Symposium on Chemistry of Coordination Space (ISCCS2006), Fukuoka, Dec 15-16, 2006

30. Y. Miyazaki, "Misfit-Layered Cobalt Oxides Potential Thermoelectric Compounds" Materials Chemistry Seminar, School of Chemistry, University of Birmingham, (UK) Mar 3, 2006

31. Y. Miyazaki, T. Kajitani "Modulated crystal structure of misfit-layered cobalt oxides", 5th International Conference: Stripes06, Rome, Italia, December 17-22, 2006

32. I. Terasaki, "Unconventional Ferromagnetism in $\text{Sr}_3\text{RCo}_4\text{O}_{10.5}$ ", International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials, Bordeaux, June 27-30, 2006

33. R. Funahashi, T. Mihara, S. Urata, N. Nabeshima, D. Flahaut, M. Hirai, "Power Generation Using Oxide Thermoelectric Modules", 11th International Conferences on Modern Materials & Technologies, Acireale, Italy, June 8, 2006

34. K. Koumoto, "High TE-Performance Derived from Nanostructures Based on SrTiO_3 ", ICT2007, Jeju (Korea), 2007 年 6 月 3~7 日

35. H. Ohta, "Enhanced Seebeck coefficient of two-dimensionally confined electrons in a SrTiO_3 unit cell layer", International Symposium on Nano-Thermoelectrics, Osaka (Japan), 2007 年 6 月 11 日 ~ 12 日

36. I. Terasaki, W. Kobayashi, and S. Ishiwata (Waseda), "Systematics in the thermoelectric misfit layered Co oxides", Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites, Jan 21-26, 2007

37. I. Terasaki, "Nano-block integration concept in the layered Co and Rh oxides", The International Symposium on Nano-Thermoelectrics, Osaka, June 11-12 2007

38. Hiromichi Ohta, "Two-dimensional Seebeck effect in SrTiO_3 superlattices" (**invited**), 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Shanghai (China), 2007 年 11 月 11 日 ~ 14 日

39. W. Koshibae, "Theoretical Study of Thermoelectric Response in Strongly Correlated Electron Systems", MRS 2007 Fall Meeting, Boston, USA, November 26 - 29, 2007.

40. R. Funahashi, and S. Urata, Thermoelectric power generating system composed of oxide materials, International Symposium on Advanced Ceramics and Technology for Sustainable Energy Applications ACTSEA (Invitation), Taiwan (11.6.2007)

41. M. Ohtaki, "Nano-scale Structure Engineering in Oxide Thermoelectric Materials for Power Generation Applications ", The 32nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Florida, 2008. 1. 27-2. 1.

42. Yuzuru Miyazaki, "hemical Tuning of the Misfit-layered Cobaltate $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ " 32nd International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, Daytona Beach, FL USA, January 27-February 1, 2008.

一般口頭発表

口頭発表 350 件 (国内会議 231 件、国際会議 119 件)

国内会議口頭発表 230 件

1. 河本邦仁、“酸化物熱電変換材料の合成と物性に関する研究”、粉体粉末冶金協会平成 14 年度秋季大会、京都、2002 年 11 月 12 日～14 日
2. 濱田美子、増田佳丈、河本邦仁、“Na-Co-O 系化合物の合成と熱電特性”、粉体粉末冶金協会平成 14 年度秋季大会、京都、2002 年 11 月 12 日～14 日
3. 太田慎吾、増田佳丈、河本邦仁、“Mn 含有層状ペロブスカイト化合物の熱電特性”、粉体粉末冶金協会平成 14 年度秋季大会、京都、2002 年 11 月 12 日～14 日
4. 濱田美子、増田佳丈、米澤 徹、河本邦仁、“Na-Co-O 系化合物の合成と熱電特性”、平成 14 年度日本セラミック協会東海支部学術研究発表会、名古屋（愛知）、2002 年 12 月 6 日
5. 太田慎吾、増田佳丈、河本邦仁、“Ca-Mn-O 系層状ペロブスカイト化合物の熱電特性”、平成 14 年度日本セラミック協会東海支部学術研究発表会、名古屋（愛知）、2002 年 12 月 6 日
6. 濱田美子、増田佳丈、河本邦仁、“ Na_xCoO_2 熱電セラミックスの焼結促進と熱電特性評価”、日本セラミック協会第 41 回基礎科学討論会、鹿児島、2003 年 1 月 22 日
7. 太田慎吾、増田佳丈、河本邦仁、“層状構造化合物 $(\text{CaMnO}_3)_m\text{CaO}$ の熱電特性に与えるドーピング効果について”、日本セラミック協会第 41 回基礎科学討論会、鹿児島、2003 年 1 月 22 日
8. 谷 俊彦、板原 浩、河本邦仁、“Reactive templated grain growth (RTGG) 法による高配向性 Ca-Co-O セラミックスの作製”、日本セラミックス協会 2003 年年会、東京、2003 年 3 月 22 日～24 日
9. 濱田美子、増田佳丈、河本邦仁、“層状酸化物 Na_xCoO_2 の Exfoliation とナノブロック Integration の可能性”、日本セラミックス協会 2003 年年会、東京、2003 年 3 月 22 日～24 日
10. 太田慎吾、増田佳丈、河本邦仁、“Mn 系層状構造化合物の熱電特性”、日本セラミックス協会 2003 年年会、東京、2003 年 3 月 22 日～24 日
11. 太田慎吾、太田裕道、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“エピタキシャル成長させた ITO 単結晶薄膜の熱電特性”、熱電変換シンポジウム、工学院大学（東京）、2003 年 8 月 4 日～5 日

12. 濱田美子、増田佳丈、徐 元善、河本邦仁、“層状熱電酸化物 Na_xCoO_2 の Exfoliation と Integration”、工学院大学（東京）、2003 年 8 月 4 日～5 日
13. Malochkin Oleg、河本邦仁、“ $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ 系の単結晶成長と熱電特性”、平成 15 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋（愛知）、2003 年 12 月 5 日
14. 太田慎吾、太田裕道、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“ ITO,ZnO ,及び人工超格子 $[(\text{ITO})_3(\text{ZnO})_6]_{50}$ エピタキシャル薄膜の熱電特性”、平成 15 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋（愛知）、2003 年 12 月 5 日
15. 内田鉄也、増田佳丈、河本邦仁、“マイクロ熱電素子の作製と特性”、平成 15 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋（愛知）、2003 年 12 月 5 日
16. Malochkin Oleg、河本邦仁、“ $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ 系の単結晶成長と熱電特性”、平成 15 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋（愛知）、2003 年 12 月 5 日
17. 太田慎吾、太田裕道、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“ ITO,ZnO ,及び人工超格子 $[(\text{ITO})_3(\text{ZnO})_6]_{50}$ エピタキシャル薄膜の熱電特性”、平成 15 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋（愛知）、2003 年 12 月 5 日
18. 内田鉄也、増田佳丈、河本邦仁、“マイクロ熱電素子の作製と特性”、平成 15 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋（愛知）、2003 年 12 月 5 日
19. 藤井武則、寺崎一郎、朝光敦、“コバルト酸化物におけるスピン密度波の熱電特性に及ぼす影響” 第 64 回応用物理学会学術講演会、福岡工大、 2003 年 8 月 31 日
20. 市川茂、寺崎一郎、“ CaPd_3O_4 における N 型ドーピング”、第 64 回応用物理学会学術講演会、福岡工大、2003 年 8 月 31 日
21. 田中宏幸、佐竹章、藤井武則、寺崎一郎、“層状 Co 酸化物の面間、面内熱伝導率”、第 64 回応用物理学会学術講演会、福岡工大、2003 年 9 月 1 日
22. 藤井武則、寺崎一郎、朝光敦、“ $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 単結晶の面間熱起電力” 日本物理学会 2003 年秋季大会、岡山大学 2003 年 9 月 20 日
23. 岡田悟志、寺崎一郎、的場正憲、“磁性半導体 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{CoO}_2\text{S}_2$ の誘電応答”、日本物理学会 2003 年秋季大会、岡山大学、2003 年 9 月 22 日
24. 浦田さおり、北脇正章、舟橋良次、酸化物熱電材料の高速特性評価、第 50 回応用物理学関係連合講演会 2003 年 3 月 28 日
25. 三上祐史、大塚茂樹、吉村政志、森勇介、佐々木孝友、舟橋良次、鹿野昌弘、フラックス法を用いた Na_xCoO_2 系単結晶の育成と熱電特性の評価、第 50 回応用物理学関係連合講演会、横浜 2003 年 3 月 28 日
26. 舟橋良次、高見剛、琵琶哲志、生田博志、水谷宇一郎、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ におけるスピングラス相形成、第 50 回応用物理学関係連合講演会、横浜 2003 年 3 月 28 日
27. 小原春彦、山本淳、李哲虎、小林慶三、松本章宏、舟橋良次、希土類添加 SrTiO_3 の

熱電特性、熱電変換シンポジウム、東京、2003 年 8 月 4 日

28. 三上祐史、舟橋良次、層状コバルト系酸化物 $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ の熱電特性、熱電変換シンポジウム 東京、2003 年 8 月 4 日

29. 舟橋良次、浦田さおり、三上祐史、水野克久、幸内巧、鄭剛志、酸化物熱電素子の特性とモジュール試作、熱電変換シンポジウム、東京、2003 年 8 月 4 日

30. 三上祐史、鄭剛志、舟橋良次、Bi 置換した $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 単結晶の熱電特性、第 64 回応用物理学会学術講演会、福岡、2003 年 8 月 31 日

31. 舟橋良次、浦田さおり、水野克久、幸内巧、三上祐史、鄭剛志、p 型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n 型 LaNiO_3 素子の熱電特性とモジュール特性、第 64 回応用物理学会学術講演会、福岡、2003 年 8 月 31 日

32. 浦田さおり、幸内巧、舟橋良次、 $(\text{La},\text{M})\text{NiO}_3$ の熱電特性、第 64 回応用物理学会学術講演会、福岡、2003 年 8 月 31 日

33. 舟橋良次、ナノテクの熱電素子への応用～未利用の有効利用を目指して～、日本エネルギー学会「ナノテクノロジーとエネルギー」第 2 回講演会—ナノテクと燃料電池・新型電池・熱電素子—、東京、2003 年 9 月 24 日

34. 三上祐史、鄭剛志、舟橋良次、層状コバルト酸化物 $[\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{CoO}_3]_y\text{CoO}_2$ ($\text{A}=\text{Sr},\text{Bi}$)単結晶の育成と評価、金属材料研究所研究会、仙台、2003 年 11 月 13 日

35. 諸培新、増田佳丈、太田裕道、河本邦仁、“水酸化コバルトの酸化による超格子熱電材料薄膜の合成”、日本セラミックス協会第 42 回基礎科学討論会、長岡（新潟）、2004 年 1 月 22 日～23 日

36. Oleg Malochkin、河本邦仁、“Thermoelectric Properties of $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ Single Crystal”、日本セラミックス協会第 42 回基礎科学討論会、長岡（新潟）、2004 年 1 月 22 日～23 日

37. 太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“高性能 n 型熱電酸化物半導体 Nb ドープ SrTiO_3 焼結体の作製と評価”、日本セラミックス協会第 42 回基礎科学討論会、長岡（新潟）、2004 年 1 月 22 日～23 日

38. 内田鉄也、増田佳丈、河本 邦仁、“真空蒸着法による p 型及び n 型制御した Bi_2Te_3 多結晶薄膜の作製と評価”、日本セラミックス協会第 42 回基礎科学討論会、長岡（新潟）、2004 年 1 月 22 日～23 日

39. S-H. Chang, H. Ohta and K. Koumoto, “High-Temperature Thermoelectric Properties of $\text{LaSr}_3\text{Fe}_2\text{MO}_{10}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) ”、日本セラミックス協会 2004 年年会、湘南工科大学（神奈川）、2004 年 3 月 22 日～24 日

40. 野村隆史、太田慎吾、増田佳丈、太田裕道、河本邦仁、“希土類置換により格子歪みを変化させた LaNiO_3 の高温熱電変換特性”、日本セラミックス協会 2004 年年会、湘南工科大学（神奈川）、2004 年 3 月 22 日～24 日

41. 諸培新、竹内崇浩、増田佳丈、太田裕道、河本邦仁、“水ガラス表面修飾による $\text{CoO}_2\text{-SiO}_2$ 超構造の創製および熱電特性”、日本セラミックス協会 2004 年年会、湘南工科大学（神奈川）、2004 年 3 月 22 日～24 日
42. 太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“高性能 n 型熱電酸化物半導体 Nb ドープ SrTiO_3 焼結体の作製と評価”、日本セラミックス協会 2004 年年会、湘南工科大学（神奈川）、2004 年 3 月 22 日～24 日
43. 太田裕道、金 聖雄、野村研二、太田慎吾、河本邦仁、平野正浩、細野秀雄、“固相エピタキシャル成長法による熱電酸化物半導体 Na_xCoO_2 ($x \sim 0.83$) 薄膜の作製”、応用物理学会 2004 年春季講演会、東京工科大学（東京）、2004 年 3 月 28 日～31 日
44. 太田慎吾、野村隆史、太田裕道、河本邦仁、“La 及び Nb ドープ SrTiO_3 単結晶のキャリア輸送特性”、第 1 回日本熱電学会学術講演会、湘南工科大学（神奈川県）、2004 年 8 月 19 日～20 日
45. 竹内崇浩、諸培新、増田佳丈、太田裕道、徐 元善、河本邦仁、“ $\text{Na}_x\text{CoO}_2 / \text{Co}_3\text{O}_4$ 層状 ナノコンポジットの作製と熱電特性”、第 1 回日本熱電学会学術講演会、湘南工科大学（神奈川県）、2004 年 8 月 19 日～20 日
46. 野村隆史、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“非縮退酸化物半導体 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ 単結晶の高温キャリア散乱機構”、第 1 回日本熱電学会学術講演会、湘南工科大学（神奈川県）、2004 年 8 月 19 日～20 日
47. 野村隆史、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“Ti 系酸化物半導体の高温キャリア散乱機構と熱電特性”、日本セラミックス協会第 17 回秋季シンポジウム、北陸先端科学技術大学院大学（石川）、2004 年 9 月 17 日～19 日（依頼講演）
48. 太田裕道、金 聖雄、太田慎吾、河本邦仁、平野正浩、細野秀雄、“層状ハイブリッド結晶 Na_xCoO_2 の反応性固相エピタキシャル成長”、第 48 回日本学術会議材料研究連合講演会、東京、2004 年 10 月 21 日
49. 竹内崇浩、諸 培新、太田裕道、徐 元善、河本邦仁、“Exfoliated Na_xCoO_2 板状ナノ粒子焼結体の微細構造”、第 48 回日本学術会議材料研究連合講演会、東京、2004 年 10 月 21 日
50. 杉浦健二、太田裕道、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁“層状水和結晶 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2\cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ エピタキシャル薄膜の作製”、第 48 回日本学術会議材料研究連合講演会、東京、2004 年 10 月 21 日
51. 太田慎吾、野村隆史、太田裕道、河本邦仁、“高濃度電子ドープ SrTiO_3 の高温熱電変換特性～ ZT の上限は？～”、平成 16 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋、2004 年 12 月 3 日
52. 田中武志、Wilfried Wunderlich、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“熱電酸化物半導体 SrTiO_3 の第一原理バンド計算”、平成 16 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋、2004 年 12 月 3 日
53. 野村隆史、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“Ti 系酸化物半導体の熱電特性に及ぼす

TiO₆八面体歪の影響”、平成16年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋、2004年12月3日

54. 竹内崇浩、諸培新、太田裕道、徐元善、河本邦仁、“Exfoliated Na_xCoO₂ 板状ナノ粒子焼結体の作製”、平成16年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋、2004年12月3日

55. 杉浦健二、太田裕道、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“層状水和結晶 Na_xCoO₂-yH₂O (x ~ 0.3, y ~ 1.3) エピタキシャル薄膜の作製”、平成16年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋、2004年12月3日

56. 太田慎吾、野村隆史、太田裕道、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“La 及び Nb ドープ SrTiO₃ のキャリア輸送特性と熱電特性”、第15回日本 MRS 学術シンポジウム～熱電変換材料ーナノ構造制御による高効率化～、東京、2004年12月23日

57. 野村隆史、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“Ti 系酸化物半導体の熱電特性におよぼす格子歪みの影響”、第15回日本 MRS 学術シンポジウム～熱電変換材料ーナノ構造制御による高効率化～、東京、2004年12月23日

58. ブンダリッヒ・ビルフリッド、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“熱電酸化物半導体 (SrO)_n(SrTiO₃)_m の第一原理バンド計算”、第15回日本 MRS 学術シンポジウム～熱電変換材料ーナノ構造制御による高効率化～、東京、2004年12月23日

59. 前原清香、大瀧倫卓、“ナノボイド構造を導入した ZnO 系酸化物焼結体の合成と熱電特性”、日本セラミックス協会2004年年会、湘南工科大学、2004年3月23～24日

60. 小路公博、大瀧倫卓、“層状酸化物熱電材料 NaCo₂O₄ の固相反応合成における気-固相平衡制御”、“日本セラミックス協会2004年年会、湘南工科大学、2004年3月23～24日

61. 広部秀哲、大瀧倫卓、“酸化物熱電材料における秩序-無秩序転移とフォノン散乱”、日本熱電学会第1回学術講演会、湘南工科大学、2004年8月19～20日。

62. 野尻能弘、小路公博、大瀧倫卓、“NaCo₂O₄ 焼結体の Na 非化学量論性と熱電特性”、日本セラミックス協会第17回秋季シンポジウム、2004年9月17日～19日

63. M. Ohtaki, R. Hayashi, “Nanostructure-Induced Thermoelectric Properties of ZnO-based Oxide Ceramics”, 第15回日本MRS学術シンポジウム、日本大学、2004年12月23～24日。

64. 高野良紀、高橋由美子、高瀬浩一、市川茂、寺崎一郎、関澤和子、“Ca_{1-x}M_xPd₃O₄ (M=Li, Bi) の磁化と比熱”、日本物理学会 第59回年次大会、九州大学、2004年3月28日

65. 小林航、寺崎一郎、三上祐史、舟橋良次、野村智之、勝藤拓郎、“高温極限における Mn 酸化物の普遍的電荷輸送特性”、日本物理学会 第59回年次大会、九州大学、2004年3月28日

66. 岡田悟志、寺崎一郎、“熱電変換物質 Bi-Ba-Rh-O の磁気輸送特性”、日本熱電学会

67. 久保寺隆、伊藤花奈、大山博正、岡部博孝、神原陽一、的場正憲、岡田悟志、寺崎一郎、“(Sr, Ca)₂Cu₂CoO₂S₂ の磁性と電子構造”、日本物理学会 2004年秋季大会 (2004年9月)

68. 岡田悟志, 寺崎一郎, “熱電変換物質 Bi-Ba-Rh-O の磁気輸送特性”, 日本物理学会 2004 年秋季大会 (2004 年 9 月)
69. Tran Thanh Trung, 田久保耕, 溝川貴司, 小林航, 寺崎一郎, “Photoemission study of $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ”, 日本物理学会 2004 年秋季大会 (2004 年 9 月)
70. 石渡晋太郎, 王丹, 寺崎一郎, 高野幹夫, “カゴメ格子をもつ新奇コバルト酸化物の高圧合成と多段巨大磁気抵抗効果の観測”, 日本物理学会 2004 年秋季大会 (2004 年 9 月)
71. 小林航, 寺崎一郎, 竹谷純一, 塚田一郎, 安藤陽一, “ $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における新規な重い電子状態”, 日本物理学会 2004 年秋季大会 (2004 年 9 月)
72. 石渡晋太郎, 寺崎一郎, 齊藤 高志, 高野幹夫, “カゴメ格子をもつ新奇コバルト酸化物の高圧合成と特異な輸送特性”, 応用物理学会 秋季第 65 回学術講演会 (2004 年 9 月)
73. 舟橋良次, 水野克久, 幸内巧, 浦田さおり, 三上祐史, 鄭剛志, 酸化物熱電発電素子用接合剤への酸化物粉末の複合効果, 平成 16 年春季応用物理学関係連合講演会、東京、2004 年 3 月 29 日
74. E. Guilmeau, D. Chateigner, 鄭剛志, 三上祐史, 舟橋良次, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 単結晶複合バルク材料における結晶粒配向性の定量的評価、平成 16 年春季応用物理学関係連合講演会、東京、2004 年 3 月 29 日
75. 浦田さおり, 三原敏行, 舟橋良次, 熱電酸化物薄膜デバイスの作製と評価、平成 16 年春季応用物理学関係連合講演会、東京、2004 年 3 月 29 日
76. 三原敏行, 木内正人, 三上祐史, 浦田さおり, 舟橋良次, パルスレーザー堆積法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ 膜の作製と評価、平成 16 年度春季応用物理学関係連合講演会、東京、2004 年 3 月 29 日
77. $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_6$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) の高温熱電特性、三上祐史, 舟橋良次, 平成 16 年春季応用物理学関係連合講演会、東京、2004 年 3 月 29 日
78. 鹿野昌弘, 舟橋良次, 尾崎公洋, 松本章宏, ルチル型固溶体 $\text{TiO}_{2-x}\text{TaO}_{2.5}$ ($x \leq 0.10$) の合成と熱電特性、平成 16 年春季応用物理学関係連合講演会、東京、2004 年 3 月 29 日
79. 加藤恵介, 太田慎吾, 太田裕道, 河本邦仁, “自然超格子酸化物 $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_m$ ($m = 2$) の高温熱電特性～自然超格子構造による低熱伝導化の可能性～”, 日本セラミックス協会基礎科学部会 第 43 回セラミックス基礎科学討論会、新日鐵幕張研修センター(千葉市)、2005 年 1 月 20 日
80. 野村隆史, 太田慎吾, 太田裕道, 河本邦仁, “Ti 系酸化物半導体のキャリア輸送特性～熱電特性を向上させるためにはどうするべきか?～”, 日本セラミックス協会基礎科学部会 第 43 回セラミックス基礎科学討論会、新日鐵幕張研修センター (千葉市)、2005 年 1 月 20 日

81. 太田慎吾、野村隆史、太田裕道、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“高濃度キャリアドーブ SrTiO_3 bulk 単結晶及び epitaxial 薄膜のキャリア輸送特性と熱電特性”、日本セラミックス協会基礎科学部会 第 43 回セラミックス基礎科学討論会、新日鐵幕張研修センター（千葉市）、2005 年 1 月 20 日
82. 太田慎吾、野村隆史、太田裕道、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“ n 型酸化物半導体 SrTiO_3 のキャリア輸送特性と高温熱電変換性能指数”、日本セラミックス協会 2005 年年会、岡山大学（岡山市）、2005 年 3 月 23 日
83. 太田慎吾、野村隆史、太田裕道、河本邦仁、“Ti 系 n 型酸化物半導体のキャリア輸送に及ぼす頂点共有 TiO_6 八面体構造の影響”、日本セラミックス協会 2005 年年会、岡山大学（岡山市）、2005 年 3 月 23 日
84. 太田慎吾、加藤恵介、Wnuderlich Wilfried、太田裕道、河本邦仁、“自然超格子酸化物 $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ (n = 自然数)緻密焼結体の熱伝導”、日本セラミックス協会 2005 年年会、岡山大学（岡山市）、2005 年 3 月 23 日
85. 太田慎吾、野村隆史、太田裕道、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“ヘビードープ SrTiO_3 のキャリア輸送特性と高温熱電変換特性”、2005 年春季 第 52 回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学（さいたま市）、2005 年 3 月 31 日
86. 太田裕道、水谷篤史、杉浦健二、河本邦仁、平野正浩、細野秀雄、“反応性固相エピタキシャル成長法により作製した Na_xCoO_2 エピタキシャル薄膜の剥離とガラス基板上への転写”、2005 年春季 第 52 回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学（さいたま市）、2005 年 3 月 31 日
87. 杉浦健二、太田裕道、野村研二、柳 博、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“ $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 超伝導エピタキシャル薄膜の作製と評価”、2005 年春季 第 52 回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学（さいたま市）、2005 年 3 月 31 日
88. 太田慎吾、加藤恵介、太田裕道、河本邦仁、“キャリアヘビードープ SrTiO_3 の高温熱電特性と自然超格子化による熱伝導率の低減”、第 49 回日本学術会議材料研究連合講演会、京大会館（京都）、2005 年 9 月 15 日～16 日
89. 杉浦健二、太田裕道、河本邦仁、“層状コバルト酸化物 Sr_xCoO_2 ($x \sim 0.4$) エピタキシャル薄膜の作製と熱電特性”、第 18 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、大阪府立大学（大阪）、2005 年 9 月 27 日～29 日
90. 水谷篤史、杉浦健二、太田裕道、河本邦仁、“層状コバルト酸化物 Sr_xCoO_2 ($x \sim 0.4$) 三次元配向薄膜のガラス上への作製”、第 18 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、大阪府立大学（大阪）、2005 年 9 月 27 日～29 日
91. 太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“高性能 n 型酸化物熱電変換材料 SrTiO_3 の高温キャリア輸送特性”、日本セラミックス協会平成 17 年度東海支部学術研究発表会、愛知厚生年金会館（名古屋）、2005 年 12 月 2 日
92. 杉浦健二、太田裕道、野村研二、細野秀雄、河本邦仁、“ p 型酸化物熱電変換材料 Sr_xCoO_2 ($x \sim 0.4$) エピタキシャル薄膜の作製と熱電特性”、日本セラミックス協会平成 17 年度東海支部学術研究発表会、愛知厚生年金会館（名古屋）、2005 年 12 月 2 日

93. 水谷篤史、杉浦健二、太田裕道、河本邦仁、“ガラス基板上での三次元配向 Sr_xCoO_2 ($x \sim 0.4$) 薄膜の作製”, 日本セラミックス協会平成 17 年度東海支部学術研究発表会、愛知厚生年金会館 (名古屋)、2005 年 12 月 2 日
94. 太田裕道、杉浦健二、水谷篤史、河本邦仁、“反応性固相エピタキシャル成長法による $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ エピタキシャル薄膜の作製と評価”、第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム、日本大学駿河台校舎 (東京)、2005 年 12 月 9 日～11 日
95. 杉浦健二、太田裕道、河本邦仁、幾原雄一、“層状コバルト酸化物エピタキシャル薄膜のイオン交換とその熱電特性”、第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム、日本大学駿河台校舎 (東京)、2005 年 12 月 9 日～11 日
96. 水谷篤史、杉浦健二、太田裕道、河本邦仁、“無アルカリガラス上への熱電酸化物 Sr_xCoO_2 ($x \sim 0.4$) 三次元配向薄膜の作製”、第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム、日本大学駿河台校舎 (東京)、2005 年 12 月 9 日～11 日
97. 甲斐田稔、大瀧倫卓、“低次元伝導経路を持つ金属酸化物の合成と熱電特性”、第 43 回セラミックス基礎科学討論会、新日鐵幕張研修センター、2005 年 1 月 20～21 日。
98. 小路公博、大瀧倫卓、“ NaCo_2O_4 系層状酸化物の固相合成反応における雰囲気制御と Na 不定比性”、第 43 回セラミックス基礎科学討論会、新日鐵幕張研修センター、2005 年 1 月 20～21 日。
99. 大瀧倫卓、“セラミックウェットプロセッシングによる自己組織化低次元ナノ構造酸化物の合成と物性”、九州大学 P&P プロジェクト「セラミックスウェットプロセッシング」研究発表会、九州大学、2005 年 1 月 28 日。
100. 林亮介、大瀧倫卓、“ナノボイド構造 ZnO 系酸化物のフォノン散乱と熱電特性”、日本セラミックス協会 2005 年年会、岡山大学、2005 年 3 月 2～24 日。
101. N. V. Nong, M. Ohtaki, “Thermoelectric and Magnetic Properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Co}_2\text{O}_6$ Compounds”, 日本セラミックス協会 2005 年年会、岡山大学、2005 年 3 月 22～24 日。
102. 大瀧倫卓、石井博美、“分子集合体鑄型による層状酸化コバルト超格子の合成と物性”、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学、2005 年 3 月 26～29 日。
103. 大瀧倫卓、内野陽介、岩永俊一郎、“分子集合体鑄型により合成した酸化鉄 2 次元ナノ超構造のスピン相転移”、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学、2005 年 3 月 26～29 日。
104. 大瀧倫卓、“低次元量子構造酸化物の自己集積によるナノ超格子の構築と物性”、九州シンクロトロン光研究センター・応用物理学会九州支部主催シンポジウム「動き出した SAGA シンクロトロン - X 線利用の実際 -」, サンメッセ鳥栖, 2005.8.9
105. 大瀧倫卓、小路公博、松尾優作、“層状酸化物 NaCo_2O_4 の Na 不定比性制御と熱電特性”、第 2 回日本熱電学会学術講演会、湘南工科大学、2005.8.22-23
106. 広部秀哲、大瀧倫卓、“酸素欠陥の秩序-無秩序転移によるフォノン散乱”、日本セラミックス協会第 18 回秋季シンポジウム、大阪府立大学、2005.9.27-29
107. 磯部太輔、大瀧倫卓、“F ドープした層状酸化物 NaCo_2O_4 の熱電特性”、日本セラミッ

クス協会第18回秋季シンポジウム, 大阪府立大学, 2005.9.27-29

108. 林亮介, 大瀧倫卓, “ナノボイド構造ZnO系酸化物熱電材料のフォノン散乱と熱電特性”, 日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム, 大阪府立大学, 2005.9.27-29

109. 内野陽介, 大瀧倫卓, “二分子膜ミセルを鋳型とした酸化鉄ナノ超格子の自己集積合成とその物性”, 2005年日本化学会西日本大会, 山口大学, 2005.10.22-23

110. M. Ohtaki, Y. Matsuo, “Thermoelectric Properties and Inhomogeneous Distribution of Na Species in NaCo_2O_4 Layered Thermoelectric Oxide”, 第16回日本MRS学術シンポジウム, 日本大学, 2005.12.10-11

111. H. Hirobe, M. Ohtaki, “Enhanced Phonon Scattering by Oxide Ion Defects in Metal Oxides”, 第16回日本MRS学術シンポジウム, 日本大学, 2005.12.10-11

112. N. V. Nong, M. Ohtaki, “High-temperature Thermoelectric Properties of Late Rare Earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ”, 第16回日本MRS学術シンポジウム, 日本大学, 2005.12.10-11

113. 湯蓋邦夫, 岡田悟志, 宮崎譲, 寺崎一郎, 梶谷剛, “高分解能電子顕微鏡観察によるBi-Sr-Rh-Oの結晶構造” 第52回応用物理学関連連合講演会, 2005年3月29日～4月1日

114. 梶谷 剛, 宮崎譲, 小野泰弘, 濱野健一, 稲山伸吾, 長谷川裕毅 “コバルト系熱電半導体の低エネルギー励起” 第 52 回応用物理学関連連合講演会, 2005 年 3 月 29 日～4 月 1 日

115. 黄向陽, 宮崎譲, 梶谷剛 “ β - Ca_xCoO_2 ($x=0.5$)単結晶の育成と輸送特性” 第 52 回応用物理学関連連合講演会, 2005 年 3 月 29 日～4 月 1 日

116. 小野泰弘, S.Begum, 湯蓋邦夫, 梶谷剛 “Bi-Sr-CoO 系ミスフィット層状コバルト酸化物の結晶構造と高温熱電特性” 第 52 回応用物理学関連連合講演会, 2005 年 3 月 29 日～4 月 1 日

117. 山下祐司, 宮崎譲, 梶谷剛 “サファイア基板上に作成された Sr-Co-O 系薄膜の構造と熱電特性” 第 52 回応用物理学関連連合講演会, 2005 年 3 月 29 日～4 月 1 日

118. 杉山純、野崎洋、宮崎譲、黄向陽、梶谷剛、他：“コバルト酸化物の μ SR X: $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ ” 日本物理学会 2005 年秋季大会、同志社大学、9 月 19 日～22 日

119. 湯蓋邦夫、岡田悟志、宮崎譲、寺崎一郎、梶谷剛”高分解能電子顕微鏡によるBi_{1.8}Ba_{2.0}Rh_{1.9}O_x の結晶構造”第 66 回応用物理学会学術講演会、徳島大学、2005 年 9 月 7 日～11 日

120. 小林航, 寺崎一郎, “ $\text{CaCu}_3\text{Ru}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ における Cu^{2+} の局在-非局在転移”, 日本物理学会 第 60 回年次大会 (2005 年 3 月)

121. 寺崎一郎, T. W. Silk, A. J. Schofield, “層状物質の層間方向の熱起電力”, 春季 第 52

回応用物理学関係連合講演会 (2005 年 3 月)

122. 田村亘, 寺崎一郎, “ $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{ErCu}_2\text{O}_8$ の面間熱起電力”, 春季 第 52 回応用物理学関係連合講演会 (2005 年 3 月)

123. 芝崎聡一郎, 寺崎一郎, “ $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) の熱電特性”, 春季 第 52 回応用物理学関係連合講演会 (2005 年 3 月)

124. 湯蓋邦夫, 岡田悟志, 宮崎譲, 寺崎一郎, 梶谷 剛, “高分解能電子顕微鏡観察による Bi-Sr-Rh-O の結晶構造”, 春季 第 52 回応用物理学関係連合講演会 (2005 年 3 月)

125. 小林航, 吉田慎, 寺崎一郎, “室温強磁性体 Co 酸化物 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ におけるマグノンドラッグ現象”, 第 2 回日本熱電学会学術講演会 湘南工科大学 (2005 年 8 月)

126. 芝崎聡一郎, 田村亘, 寺崎一郎, “層状酸化物 $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{PdO}_4$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) の熱電特性”, 第 2 回日本熱電学会学術講演会 湘南工科大学 (2005 年 8 月)

127. 小林航, 石渡晋太郎, 寺崎一郎, 高野幹夫, I. Grigoraviciute, 山内尚雄, M. Karppinen “新奇な A サイト秩序型 Co 酸化物 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.64}$ における室温強磁性”, 日本物理学会 2005 年秋季大会 同志社大学京田辺キャンパス (2005 年 9 月)

128. 横谷尚睦, 室隆桂之, 芝崎聡一郎, 寺崎一郎, “軟 x 線光電子分光および吸収分光による $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ の電子状態研究”, 日本物理学会 2005 年秋季大会 同志社大学京田辺キャンパス (2005 年 9 月)

129. 永尾有希, 寺崎一郎, “ $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CoO}_{6+d}$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 単結晶の誘電応答”, 日本物理学会 2005 年秋季大会 同志社大学京田辺キャンパス (2005 年 9 月 19-22 日)

130. 中野智仁, 寺崎一郎, “弱強磁性を示す単結晶 BaIrO_3 の熱電特性”, 日本物理学会 2005 年秋季大会 同志社大学京田辺キャンパス (2005 年 9 月)

131. 中野智仁, 辺土正人, 島田沙利美, 寺崎一郎, 上床美也, 村山茂幸, “ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}(\text{Ru}_{0.85}\text{Rh}_{0.15})_2\text{Si}_2$ の磁場効果” 日本物理学会 2005 年秋季大会 同志社大学京田辺キャンパス (2005 年 9 月)

132. 湯蓋邦夫, 岡田悟志, 宮崎 譲, 寺崎一郎, 梶谷 剛, “高分解能電子顕微鏡観察による $\text{Bi}_{1.8}\text{Ba}_{2.0}\text{Rh}_{1.9}\text{O}_x$ の結晶構造”, 2005 年秋季 第 66 回応用物理学学会学術講演会 徳島大学 (2005 年 9 月)

133. 中野智仁, 寺崎一郎, “Anisotropic thermoelectric properties of weak ferromagnetic BaIrO_3 ”, 日本 MRS 第 16 回学術シンポジウム (2005 年 12 月 11 日)

134. 小林航, 寺崎一郎, “High-temperature transport properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-d}$ ”, 日本 MRS 第 16 回学術シンポジウム (2005 年 12 月 11 日)

135. 芝崎聡一郎, 小林航, 寺崎一郎, “Thermoelectric properties of CuRhO_2 ”, 日本 MRS 第 16 回学術シンポジウム (2005 年 12 月 11 日)

136. 三原敏行, 平井学, 舟橋良次, “ $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_4$ 薄膜の RF スパッタリングによる低温作製”, 第 66 回応用物理学学会学術講演会, 徳島, 2005 年 9 月 7 日

137. 平井学、三原敏行、舟橋良次、“PLD 法による酸化物薄膜熱電素子の作製”、第 66 回応用物理学学術講演会、徳島、2005 年 9 月 7 日
138. D. Flahaut, R. Funahashi, C. Goupil, S. Herbert, S. Lemonnier, J. Noudem, A. Maignan, “Thermoelectric power performances of different transition-metal oxides at high temperature”, 第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム、東京、2005 年 12 月 11 日
- 139.T. Mihara, M. Hirai, R. Funahashi, “Thermoelectric Properties of Low-Temperature-Deposited Bi-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thin Films by RF Sputtering”, 第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム、東京、2005 年 12 月 11 日
140. M. Hirai, T. Mihara, R. Funahashi, “Preparation of new thermoelectric materials by thin-film technology”, 第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム、東京、2005 年 12 月 11 日
141. 栗田大佑、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“Nb ドープ TiO_2 エピタキシャル薄膜のキャリア輸送特性”、日本セラミックス協会 2006 年年会、東京大学駒場キャンパス（東京）、2006 年 3 月 14 日～16 日
142. 加藤恵介、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“ $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TiO}_3$ 焼結体の高温キャリア生成挙動と熱電特性”、日本セラミックス協会 2006 年年会、東京大学駒場キャンパス（東京）、2006 年 3 月 14 日～16 日
143. 山本真宏、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“PLD 法によるペロブスカイト型 MTiO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) エピタキシャル薄膜作製と熱電特性”、日本セラミックス協会 2006 年年会、東京大学駒場キャンパス（東京）、2006 年 3 月 14 日～16 日
144. 杉浦健二、太田裕道、野村研二、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“反応性固相エピタキシャル成長法による高品質 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ エピタキシャル薄膜の作製”、応用物理学会 2006 年春季 第 53 回 学術講演会、武蔵工業大学（東京）、2006 年 3 月 22 日～26 日
145. Kyu Hyoun LEE、太田 裕道、河本 邦仁、“Ruddlesden-Popper 相 Nb-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$) の熱電変換特性”、第 3 回 日本熱電学会学術講演会、湘南工科大学（神奈川）、2006 年 8 月 22 日～23 日
146. 杉浦健二、太田裕道、野村研二、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“トポタクティック反応を用いた高品質 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ エピタキシャル薄膜の作製”、第 3 回 日本熱電学会学術講演会、湘南工科大学（神奈川）、2006 年 8 月 22 日～23 日
147. 栗田大佑、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“Nb ドープ TiO_2 エピタキシャル薄膜のキャリア輸送と熱電変換特性”、第 67 回応用物理学会学術講演会、立命館大学（滋賀）、2006 年 8 月 29 日～9 月 1 日
148. 中西由貴、太田裕道、河本邦仁、“還元処理した SrTiO_3 バルク単結晶の低温 Seebeck 係数”、第 67 回応用物理学会学術講演会、立命館大学（滋賀）、2006 年 8 月 29 日～9 月 1 日
149. 太田裕道、金 聖雄、野村研二、太田慎吾、野村隆史、平野正浩、細野秀雄、河本

邦仁、“ $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ界面における高濃度二次元電子ガスの巨大熱電応答”、第67回応用物理学会学術講演会、立命館大学（滋賀）、2006年8月29日～9月1日

150. 宗 頼子、太田裕道、溝口照康、幾原雄一、河本邦仁、“ $\text{SrTiO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ 超格子の巨大熱電応答”、第67回応用物理学会学術講演会、立命館大学（滋賀）、2006年8月29日～9月1日

151. 加藤恵介、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“ $(\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ 焼結体の高温熱電特性”、日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム、山梨大学（山梨）、2006年9月19日～21日

152. 山本真宏、太田裕道、河本邦仁、“ $\text{CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 系固溶体エピタキシャル薄膜の熱電特性マッピング”、日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム、山梨大学（山梨）、2006年9月19日～21日

153. 杉浦健二、太田裕道、野村研二、齋藤智浩、幾原雄一、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“層状コバルト酸化物エピタキシャル薄膜成長”、無機マテリアル学会 第113回学術講演会、名古屋大学（名古屋）、2006年11月9日～10日

154. 山本真宏、太田裕道、河本邦仁、“ $\text{CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 系固溶体エピタキシャル薄膜のキャリア輸送特性マッピング”、平成18年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋大学（名古屋）、2006年12月9日

155. 水谷篤史、杉浦健二、太田裕道、河本邦仁、“反応性固相エピタキシャル成長法を利用した Li_xCoO_2 エピタキシャル薄膜の作製”、平成18年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋大学（名古屋）、2006年12月9日

156. 加藤恵介、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“Eu,Nb-codoping-SrTiO₃ 焼結体の熱電特性”、平成18年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋大学（名古屋）、2006年12月9日

157. 杉浦健二、太田裕道、野村研二、柳博、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“層状水和コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2\cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ エピタキシャル薄膜の作製”、平成18年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋大学（名古屋）、2006年12月9日

158. 杉浦健二、太田裕道、野村研二、平野正浩、齋藤智浩、幾原雄一、細野秀雄、河本邦仁、“p 型層状酸化物 $\text{Sr}_{0.32}\text{Na}_{0.21}\text{CoO}_2$ エピタキシャル薄膜の作製”、平成18年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋大学（名古屋）、2006年12月9日

159. 杉浦健二、太田裕道、野村研二、平野正浩、齋藤智浩、幾原雄一、細野秀雄、河本邦仁、“p 型層状酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ エピタキシャル薄膜の作製”、平成18年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、名古屋大学（名古屋）、2006年12月9日

160. 松尾優作、大瀧倫卓、“ NaCo_2O_4 層状酸化物熱電変換材料におけるNa分布不均”、第44回セラミックス基礎科学討論会、高知市、2006.1.19-20

161. 林遼、大瀧倫卓、“自己集積的に液相合成した量子構造酸化鉄ナノ超格子の構造と磁気特性”、日本セラミックス協会2006年年会、東京大学、2006.3.14-16

162. 大瀧倫卓, 岩永俊一郎, “分子集合体鋳型を用いた層状酸化コバルトの自己集積合成と物性”, 日本セラミックス協会2006年年会, 東京大学, 2006.3.14-16
163. 大瀧倫卓, 林亮介, “高分散ナノボイド構造を導入したAlドーブZnOの熱電特性”, 第3回日本熱電学会学術講演会, 湘南工科大学, 2006. 8. 22-23.
164. 大瀧倫卓, 林亮介, “ナノ粒子分散プロセスによりナノボイド構造を導入したAlドーブZnO系酸化物の熱電性能”, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム 特定セッション「ナノ粒子プロセスによる先進セラミックスの信頼性向上と高機能化」, 山梨大学, 2006.9.19-21.
165. N. V. Nong, M. Ohtaki, “Thermoelectric Properties of Rare Earth-doped Ca-Co-O Oxides”, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム 特定セッション「高度エネルギー変換材料の新展開」, 山梨大学, 2006.9.19-21.
166. 大瀧倫卓, 林亮介, “ナノボイド構造ZnOにおける格子欠陥生成と熱電性能”, 2006年日本化学会西日本大会, 琉球大学, 2006.11.18-19.
167. 林遼, 大瀧倫卓, “自己集積した酸化鉄ナノ超格子の構造観察と磁気特性”, 2006年日本化学会西日本大会, 琉球大学, 2006.11.18-19.
168. 相馬岳, 大瀧倫卓, 重野雅之, 大庭康弘, 中村憲和, 下崎敏唯, “Jointing Technique and Power Generation Characteristics of p-NaCo₂O₄/n-ZnO Oxide Thermoelectric Modules”, 第17回日本MRS学術シンポジウム, 日本大学, 2006. 12. 8-10.
169. 小野泰弘, 佐藤健一, 梶谷 剛, デラフォッサイト型CuCr_{1-x}Mg_xO₂(0<x<0.05)の結晶構造と高温熱電特性, 応用物理学関連連合講演会, 武蔵工業大学世田谷キャンパス, 2006.03.25
170. 湯蓋 邦夫, シャハナス ベグム, 小野 泰弘, 宮崎 譲, 梶谷 剛, “高分解能電子顕微鏡観察による Bi-Ca-Co-O の結晶構造”, 応用物理学関係連合講演会, 武蔵工大学, 2006 年 3 月 22 日 ~ 26 日
171. 宮崎 譲, 五十嵐 大, 湯蓋 邦夫, 梶谷 剛, “超空間群を用いた Na_{0.5}CoO₂ の結晶構造解析” 応用物理学関係連合講演会, 武蔵工大学, 2006 年 3 月 22 日 ~ 26 日
172. 黄 向陽, 宮崎 譲, 湯蓋 邦夫, 梶谷 剛, “組織制御された[Ca₂CoO₃]_{0.62}CoO₂の高温熱電特性”, 応用物理学関係連合講演会, 武蔵工大学, 2006 年 3 月 22 日 ~ 26 日
173. 梶谷 剛, 小野泰弘, 佐藤健一, 野崎友大, “デラフォッサイト型 CuCrO₂ のバンド構造と高温熱電特性” 応用物理学関係連合講演会 武蔵工大学, 2006 年 3 月 22 日 ~ 26 日
174. 五十嵐大, 宮崎 譲, 湯蓋邦夫, 梶谷 剛 “化学修飾された層状コバルト酸化物の結晶構造と輸送特性”, 応用物理学会東北支部第 61 回学術講演会, 仙台 2006 年 12 月 7 日 ~ 8 日
175. 阿部大介, 宮崎 譲, 梶谷 剛 “層状酸化物 La_{2-2x}Ca_{1-2x}Mn₂O₇ の合成と輸送特性”, 応用物理学会東北支部第 61 回学術講演会, 2006 年 12 月 7 日 ~ 8 日

176. 黄 向陽、宮崎 讓、湯蓋邦夫、梶谷 剛 “ $\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ の高温熱電特性” 第 67 回応用物理学会学術講演会、立命館大学 2006 年 8 月 29 日～9 月 1 日
177. 宮崎 讓、阿部大介、酒井英明、梶谷 剛 “ $\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Cu}, \text{Sr}$) の合成と熱電特性” 第 67 回応用物理学会学術講演会、立命館大学 2006 年 8 月 29 日～9 月 1 日
178. 小椎八重 航、前川禎通”強相関電子系の熱起電力におけるスピンと軌道の役割・異種の遷移金属を含む化合物の場合・”日本物理学会 2006 年秋季大会、千葉大学、2006 年 9 月 23 日～26 日
179. 中野智仁、寺崎一郎、辺土正人、上床美也, “低次元弱強磁性体 BaIrO_3 の巨大非線形伝導”, 日本物理学会 第61回年次大会 松山大学・愛媛大学 (2006年3月27～30日)
180. 芝崎聡一郎、小林航、寺崎一郎, “ CuRhO_2 の伝導機構”, 日本物理学会 第 61 回年次大会 松山大学・愛媛大学 (2006 年 3 月 27～30 日)
181. 小林航、寺崎一郎, “ $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-d}$ における高温輸送特性”, 日本物理学会 第 61 回年次大会 松山大学・愛媛大学 (2006 年 3 月 27～30 日)
182. I. Terasaki, “Nano-block integration in the thermoelectric misfit-layer oxides”, The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006), Vienna, Aug. 6-10, 2006
183. 小林航、寺崎一郎, “層状コバルト酸化物 Pb-Sr-Co-O 単結晶の熱電特性”, 第 3 回日本熱電学会学術講演会 湘南工科大 (2006 年 8 月 22～23 日)
184. 芝崎聡一郎、小林航、寺崎一郎, “ CuRhO_2 の高温輸送特性”, 第 3 回日本熱電学会学術講演会 湘南工科大 (2006 年 8 月 22～23 日)
185. 小林航、寺崎一郎, “層状コバルト酸化物における輸送特性の系統的理解”, 応用物理学会 第 67 回応用物理学会学術講演会 立命館大学 (2006 年 8 月 29 日～9 月 1 日)
186. 芝崎聡一郎、小林航、寺崎一郎, “Rh 酸化物における Mg 置換効果”, 応用物理学会 第 67 回応用物理学会学術講演会 立命館大学 (2006 年 8 月 29 日～9 月 1 日)
187. 高橋美博、吉田 慎、小林 航、小原春彦、寺崎一郎、室温強磁性体” $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{3-\delta}$ の熱電特性”, 応用物理学会 第 67 回応用物理学会学術講演会 立命館大学 (2006 年 8 月 29 日～9 月 1 日)
188. 中野智仁、寺崎一郎、辺土正人、上床美也, “ BaIrO_3 における圧力誘起絶縁体”, 日本物理学会 2006 年秋の分科会 千葉大学 (2006 年 9 月 23～26 日)
189. 舟橋良次、三原敏行、鍋島直希, “ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{CaMnO}_3$ 発電モジュールの開発”, 2006 年春季第 53 回応用物理学会学術講演会、東京、2006 年 3 月 25 日
190. D. Flahaut, R. Funahashi, T. Mihara, N. Nabeshima, “Thermoelectric properties of A- and B-site substituted CaMnO_3 compounds”, 2006年春季第53回応用物理学会学術講演会、東京、2006年3月25日
191. 舟橋良次, “熱電変換技術によるエネルギー高効率利用”, 第38回応用物理学会スクールA、東京、2006年3月23日

192. 舟橋良次、浦田さおり、三原敏行、岩崎佳奈子、久角喜徳、毛笠明志、“パイプ型熱電モジュールの作製と特性”、第3回日本熱電学会学術講演会、藤沢、2006年8月23日
193. 浦田さおり、舟橋良次、三原敏行、岩崎佳奈子、鍋島直希、“p型- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n型- CaMnO_3 系 π 型モジュールの作製と発電特性”、第3回日本熱電学会学術講演会、藤沢、2006年8月23日
194. 浦田さおり、舟橋良次、三原敏行、岩崎佳奈子、鍋島直希、“p型- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n型- CaMnO_3 系 π 型モジュールの発電特性と耐久性”、第67回応用物理学会学術講演会、草津、2006年8月30日
195. イギュヒョン、石崎章浩、太田裕道、河本邦仁、“層状ペロブスカイト構造を有する新規n型酸化物熱電材料: 高濃度Nbドープ $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ”、日本セラミックス協会2007年年会、武蔵工業大学(東京)、2007年3月21日～23日
196. Kyuhyoung Lee、栗田大佑、太田裕道、河本邦仁、“Nbドープ $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$)の結晶構造と熱電特性の相関”、2007年春季第54回応用物理学会学術講演会、青山学院大学(神奈川)、2007年3月27日～30日
197. 杉浦健二、太田裕道、齋藤智浩、幾原雄一、河本邦仁、“トポタクティク反応により作製した $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_x\text{CoO}_2$ エピタキシャル薄膜の形成機構”、2007年春季第54回応用物理学会学術講演会、青山学院大学(神奈川)、2007年3月27日～30日
198. 太田裕道、山本真宏、加藤恵介、牟田浩明、黒崎 健、山中伸介、河本邦仁、“Nbドープ SrTiO_3 で“Phonon Blocking – Electron Transmitting”を実現するためのアプローチ”、2007年春季第54回応用物理学会学術講演会、青山学院大学(神奈川)、2007年3月27日～30日
199. 荒木和彦、大瀧倫卓、“高分散ナノボイド構造を有する ZnO 系酸化物の構造と熱電特性”、日本セラミックス協会2007年年会、武蔵工業大学、2007.3.21-23.
200. 益田智博、大瀧倫卓、“ペロブスカイト型酸化物における酸素イオン副格子の構造相転移とフォノン散乱”、日本セラミックス協会2007年年会、武蔵工業大学、2007.3.21-23.
201. N. V. Nong, M. Ohtaki, “High-temperature Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ with Late Rare-Earth Metals Substitutions”, 日本セラミックス協会2007年年会, 武蔵工業大学, 2007.3.21-23
202. 池戸 豊、向 和彦、野崎 洋、杉山 純、小野泰弘、梶谷 剛、P. Russo, D. Andreica and A. Amato: “ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ の μSR ”, 日本物理学会 2007 年春季大会, 鹿児島大学19aPS-99, 2007年3月18～21日
203. 脇坂祐輝、田久保耕、溝川貴司、鈴木洋介、宮崎 譲、梶谷 剛 “ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の軌道状態とフェルミ面”、日本物理学会 2007 年春季大会、鹿児島大学、20aWG-12、2007 年 3 月 18～21 日
204. 黄 向陽、宮崎 譲、湯蓋邦夫、梶谷 剛 “ Na_xCoO_2 の熱電特性” 第 54 回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学相模原キャンパス、29a-H-1、2007 年 3 月 27～30 日

205. 湯蓋邦夫、宮崎 譲、寺崎一郎、梶谷 剛 “ミスフィット層状酸化物の岩塩層中の過剰酸素”第 54 回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学相模原キャンパス、29a-H-3、2007 年 3 月 27 ~ 30 日
206. 湯蓋邦夫、長谷川裕毅、宮崎 譲、梶谷 剛 “化学修飾 $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$ の結晶構造”第 54 回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学相模原キャンパス、29a-H-4、2007 年 3 月 27 ~ 30 日
207. 野崎友大、林 慶、梶谷 剛 “デラフォサイト型酸化物 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) の合成と熱電特性”第 54 回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学相模原キャンパス、29a-H-8、2007 年 3 月 27 ~ 30 日
208. 佐藤健一、林 慶、梶谷 剛 “デラフォサイト型酸化物 CuCrO_2 の熱電特性におけるダブルドーピング効果”第 54 回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学相模原キャンパス、29a-H-9、2007 年 3 月 27 ~ 30 日
209. 阿部大介、宮崎 譲、梶谷 剛 “ $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の合成と熱電特性”第 54 回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学相模原キャンパス、29p-H-3、2007 年 3 月 27 ~ 30 日
210. 木田孝則、千田敦子、吉居俊輔、萩原政幸(阪大)、中野智仁、寺崎一郎(早大)、金道浩一(東大)、竹内徹也(阪大)、”特異な臨界現象を示す BaIrO_3 の強磁場物性”, 日本物理学会春季大会 鹿児島大学 2007年3月18 ~ 21日
211. 中野智仁、小林航(早大)、舟橋良次(産総研)、杉浦健二、太田裕道、河本邦仁(名大)、寺崎一郎(早大)、”層状コバルト酸化物における巨大非線形伝導”, 日本物理学会分科会 鹿児島大学 2007年3月18 ~ 21日
212. 寺崎一郎(早大)、”層状熱電酸化物の熱電特性と物理”, 日本金属学会学術講演会 千葉工大 2007 年 3 月 27 ~ 29 日
213. 湯蓋邦夫、宮崎譲(東北大)、寺崎一郎(早大)、梶谷剛(東北大)“ミスフィット層状酸化物の岩塩型層中の過剰酸素”, 応用物理学会 2007 年春季第 54 回学術講演会 青山学院大学 2007 年 3 月 27 ~ 30 日
214. 舟橋良次、小菅厚子、宮宗伸之、浦田さおり、Delphine Flahaut、” $\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{MnO}_3$ (RE:希土類金属)多結晶体の熱電特性”、第 54 回応用物理学関係連合講演会、神奈川、2007 年 3 月 29 日
215. 浦田さおり、舟橋良次、三原敏行、宮宗伸之、”n型 $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 焼結体の微細組織と機械特性の関係”、第54回応用物理学関係連合講演会、神奈川、2007年3月29日
216. 三原敏行、浦田さおり、舟橋良次、”スパッタリング法により作製した酸化物熱電デバイスの発電特性”、第54回応用物理学関係連合講演会、神奈川、2007年3月29日
217. 布田潔¹、小山和広¹、村上賢治¹、菅井幹夫¹、杉山重彰²(秋田大工資¹、秋田県産総研センター²)“希土類をドーブした $\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$ 複合系の調製と熱電特性”平成 19 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、秋田、11 月 1 日

218. 宗 頼子、太田裕道、河本邦仁、溝口照康、幾原雄一、“ SrTiO_3 人工超格子に閉じ込められた二次元電子ガスの巨大熱起電力の起源”，平成 19 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会，名城大学(名古屋)，2007 年 12 月 8 日
219. 中西由貴、太田裕道、河本邦仁、溝口照康、幾原雄一、“ $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 超格子の量子サイズ効果と電子輸送特性”，平成 19 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会，名城大学(名古屋)，2007 年 12 月 8 日
220. 栗田大佑、太田裕道、旭良司、増岡優美、野村研二、細野秀雄、河本邦仁，“ SrTiO_3 チャネル電界効果トランジスタの Seebeck 係数”，平成 19 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会，名城大学(名古屋)，2007 年 12 月 8 日
221. 五十嵐 大、宮崎 譲、湯蓋邦夫、梶谷 剛（東北大）：“ $\text{Na}_{0.58}\text{CoO}_2$ における秩序-無秩序転移”、応用物理学会東北支部 第 61 回学術講演会 2007 年 12 月 6-7 日，八戸工業大学。
222. 川島史也（東北大），黄向陽（JST），林 慶，宮崎 譲，梶谷 剛（以上東北大）：“層状酸化物 $\text{Ca}_{2-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_4$ の合成と熱電特性”、応用物理学会東北支部 第 61 回学術講演会 2007 年 12 月 6-7 日，八戸工業大学。
223. 堀江直樹，宮崎 譲，梶谷 剛（東北大）：“ CeSi_{2-x} の合成と熱電特性” 応用物理学会東北支部 第 61 回学術講演会 2007 年 12 月 6-7 日，八戸工業大学。
224. M. Ohtaki, H. Ikeda, R. Hayashi, “Self-Assembly Synthesis and Electromagnetic Properties of 2D Nanosized Metal Oxides with Superlattice-like Structure”，第18回日本MRS学術シンポジウム，日本大学，2007. 12. 7-9.
225. T. Souma, T. Isobe, M. Ohtaki, “Synthesis and Rietveld Analysis for F-doped NaCo_2O_4 Thermoelectric Materials”，第18回日本MRS学術シンポジウム，日本大学，2007. 12. 7-9.
226. 太田裕道、金 聖雄、宗 頼子、溝口照康、野村研二、太田慎吾、野村隆史、中西由貴、幾原雄一、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁、“量子サイズ効果を利用した毒性元素を含まない酸化物熱電変換材料の開発”、日本セラミックス協会第 46 回セラミックス基礎科学討論会、名古屋国際会議場（名古屋）、2008 年 1 月 10 日～11 日
227. 宗 頼子、太田裕道、河本邦仁、溝口照康、幾原雄一、“Nb ドープ SrTiO_3 単位格子層の熱起電力増強の起源”、日本セラミックス協会第 46 回セラミックス基礎科学討論会、名古屋国際会議場（名古屋）、2008 年 1 月 10 日～11 日
228. 中西由貴、太田裕道、溝口照康、幾原雄一、河本邦仁、“ SrTiO_3 人工超格子の電子輸送特性に及ぼすバリア構造の影響”、日本セラミックス協会第 46 回セラミックス基礎科学討論会、名古屋国際会議場（名古屋）、2008 年 1 月 10 日～11 日
229. 栗田大祐、太田裕道、旭 良司、増岡優美、野村研二、細野秀雄、河本邦仁、“電界誘起 SrTiO_3 二次元電子ガスの Seebeck 係数”、2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会、日本大学船橋キャンパス（千葉）、2008 年 3 月 27 日～30 日
230. 菅原徹，大瀧倫卓，“緻密焼結したダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_6$ の熱電特性”，日本セラミックス協会 2008 年年会，長岡技術科学大学，2008. 3. 20-22.

231. 湯蓋 邦夫, 黄 向陽, 宮崎 讓, 梶谷 剛, “ $[(\text{Ca}_{0.90}\text{Sr}_{0.10})_2\text{CoO}_3]_{0.61}\text{CoO}_2$ 単結晶の擬非整合結晶構造”, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学、3 月 27 日～30 日

国際会議口頭発表 119 件

1. D. Nagahama, T. Tani, Y. Masuda, H. Itahara, T. Yonezawa and K. Koumoto, “Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based ceramics textured by templated grain growth method”, The 21st International Conference on Thermoelectrics (ICT2002), Long Beach (CA, USA), Aug 25-29, 2002
2. Exploration of n-type Oxides by high Throughput Screening, R. Funahashi, S. Urata, and M. Kitawaki, The Second U.S.-Japan Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology, Denver USA, Dec 9, 2002
3. Y. Hamada, Y. Masuda and Kunihiro Koumoto, “Exfoliation of Layered-structured oxide Na_xCoO_2 and its Nano - Block Integration”, The 22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2003), Montpellier (France), Aug 14-17, 2003
4. P. Zhu, Y. Hamada, Y. Masuda and K. Koumoto, “Synthesis of Nanoscale Cobalt Hydroxide Thin Film in an Aqueous Solution and its Possible Application to Thermoelectric Materials”, PacRim5, Nagoya (Japan), 2003 年 9 月 29 日～10 月 2 日
5. Oleg V. Malochikin, Kunihiro Koumoto “Thermoelectric Properties of $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ Single Crystal”, PacRim5, Nagoya (Japan), 2003 年 9 月 29 日～10 月 2 日
6. P. Zhu, Y. Hamada, Y. Masuda and K. Koumoto, “Integration of Exfoliated CoO_2 Nano-blocks and Insulating Nano-layers”, IUMRS-ICAM2003, Yokohama (Japan), 2003 年 10 月 8 日～13 日
7. O. Malochkin and K. Koumoto, “ $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ single crystal and their thermoelectric properties”, IUMRS-ICAM2003, Yokohama (Japan), 2003 年 10 月 8 日～13 日
8. S. Ohta, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, “Thermoelectric properties of single-crystalline thin films of ITO and $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ Grown by Reactive Solid-Phase Epitaxy”, IUMRS-ICAM2003, Yokohama (Japan), 2003 年 10 月 8 日～13 日
9. Y. Hamada, P. X. Zhu, Y. Masuda, W. S. Seo and K. Koumoto, “Exfoliation Process for Layer-structured oxide Na_xCoO_2 ”, IUMRS-ICAM2003, Yokohama (Japan), 2003 年 10 月 8 日～13 日
10. H. C. Shin and K. Koumoto, “Thermoelectric properties of $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{10}$ compositions substituted M ($M = \text{Co}$ and Mn) for Fe ”, The 20th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, Shimane (Japan), 2003 年 11 月 20 日～22 日
11. M. Ohtaki, S. Maehara, and S. Shige, "Thermoelectric Properties of Al-doped ZnO Sintered with Nanosized Void Forming Agents", 22nd Int. Conf. Thermoelectrics (ICT-2003), Aug 14-17, 2003
12. M. Ohtaki and K. Shouji, "Sintering Process and Nonstoichiometry of NaCo_2O_4 Layered Thermoelectric Oxide", 22nd Int. Conf. Thermoelectrics (ICT-2003), Aug 14-17, 2003
13. M. Ohtaki, "Recent Progress in Thermoelectric Oxide Ceramics", 5th Int. Meeting Pacific Rim Cer. Soc. (PacRim5), Sep 29-Oct 2, 2003

14. Y. Nojiri and M. Ohtaki, "Synthesis and Thermoelectric Properties of NaCo₂O₄ Doped with Transition Metal Cations", 8th IUMRS Int. Conf. Adv. Mater. (IUMRS-ICAM2003), Oct 8-13, 2003
15. I. Terasaki and T. Fujii, "Magneto-thermoelectric effects of the layered cobalt oxides", The 22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2003), (IEEE, Piscataway, 2003) pp. 207-210, Le Grand Motte, August 17-21, 2003.
16. I. Terasaki and T. Fujii, "Out-of-plane thermopower of Bi₂(Sr,La)₂CaCu₂O₈ single crystals" International Symposium on Superconductivity (ISS 2003), Tsukuba, Oct 27-29, 2003
17. R. Funahashi, M. Mikami, Thermoelectric properties of Ln-Ni-O (Ln:lanthanoid) system, The 22nd International Conference on Thermoelectrics, Montpellier, France, Aug 17-21, 2003
18. M. Mikami, R. Funahashi, High temperature thermoelectric properties of Ca₃Co₂O₆ single crystals, The 22nd International Conference on Thermoelectrics, Montpellier, France, Aug 17-21, 2003
19. M. Mikami, R. Funahashi, High Temperature Thermoelectric Properties of One Dimensional Ca₃Co₂O₆ Compound, IUMRS-ICAM, Yokohama, 2003 年 10 月 13 日
20. M. Mikami, K. Chong, R. Funahashi, Thermoelectric Properties of Bi-substituted Ca₃Co₄O₉ Single Crystal, MRS Fall Meeting 2003, Boston USA, Dec 1 (2003)
21. H. Ohta, K. Nomura, S-W. Kim, S. Ohta, K. Koumoto, M. Hirano and Hideo Hosono, "Solid-phase epitaxial film growth of thermoelectric oxide semiconductor, Na_xCoO₂", The 23rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2004), Adelaide (Australia), Jul 25-29, 2004
22. S. Ohta, H. Ohta and Kunihito Koumoto, "High-temperature thermoelectric performance of n-type degenerate semiconducting titanate; heavily-Nb-doped SrTiO₃", The 23rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2004), Adelaide (Australia), Jul 25-29, 2004
23. H. Ohta, S. Ohta, T. Nomura, M. Hirano, H. Hosono, and K. Koumoto, "Carrier transport mechanism and thermoelectric response of heavily Nb- & La-doped SrTiO₃", The 21st International Korea-Japan Seminar on Ceramics, Kwangju City Hall (Korea), Nov 4-6, 2004
24. K. Koumoto, S. Ohta, T. Nomura and H. Ohta, "Degenerate-Semiconducting 3d Transition Metal Oxides for N-type Thermoelectric Materials", IUMRS-ICA-2004 International Conference in Asia, Taiwan, Nov 16-18, 2004
25. M. Ohtaki, R. Hayashi, S. Maehara, "Reduction of Thermal Conductivity by Enhanced Phonon Scattering in Oxide Materials with Nanovoid Structure", 23rd Int. Conf. Thermoelectrics (ICT-2004), Adelaide, Jul 25-29, 2004
26. N. V. Nong, M. Ohtaki, "The Influence of Composition Change on Structural and Magnetic Properties of Non-stoichiometric Ni-Mn-Ga Alloys", 9th Asia Pacific Phys. Conf., Hanoi, Oct 25-30, 2004
27. W. Koshibae, S. Maekawa, "Electronic state of CoO₂ layer", Fifth International Conference on New Theories, Discoveries, and Application of Superconductors and Related Materials (New3SC-5), Hilton-Chongqing, China, 2004年 6月11日~16日

28. W. Koshibae, A.Oguri, S. Maekawa,” Hall effect in CoO₂ layer with hexagonal structure “
The 4th International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides
and The 3rd Asia-Pacific Workshop on “Strongly Correlated Electron Systems”
Sendai City Information & Industry Plaza Hall, Sendai , Japan, 2004年11月22日～24日
29. I. Terasaki, S. Ichikawa and S. Shibusaki, “Thermoelectric properties of CaPd₃O₄-based
oxides”, The 23rd international conference on thermoelectrics (ICT2004), Adelaide, July 25-29,
2004.
30. W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Takeya, I. Tsukada and Y. Ando, “A novel heavy-fermion state
in CaCu₃Ru₄O₁₂”, International Symposium on Spin-Triplet Superconductivity and Ruthenate
Physics, Kyoto, Oct. 25-28, 2004.
31. W. Kobayashi and I. Terasaki, “A novel heavy-fermion state in CaCu₃Ru₄O₁₂: Delocalization
of the Cu moment through the Kondo coupling”, 10th International Workshop on Chemical
Designing and Processing of High-Tc Superconductors and Related Materials (HTSC-Chem-X),
Yokohama, Nov. 21-22, 2004
32. W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Takeya, I. Tsukada and Y. Ando, “Novel Heavy-Fermion State
and Metal-Insulator Transition in CaCu₃Ti_{4-x}Ru_xO₁₂”, The 4th International Workshop on Novel
Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides, Sendai, Nov. 22-24, 2004
33. R. Funahashi, High Throughput screening of n-type thermoelectric oxides and development
of oxide power modules, Gordon Research Conference, USA, Jan 27 2004
34. S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, “Large Thermoelectric
Performance of Heavily Nb-doped SrTiO₃ Epitaxial Film”, ICT 2005, Clemson (USA), Jun
19-23, 2005
35. W. Wunderlich, S. Ohta, H. Ohta and K. Koumoto, “Effective mass and thermoelectric
properties of SrTiO₃-based superlattices calculated by ab-initio”, ICT 2005, Clemson (USA), Jun
19-23, 2005
36. H. Ohta, S. Ohta, T. Nomura, K. Kato and Kunihiro Koumoto “Thermoelectric performance
of strontium titanate degenerate semiconductors”, 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and
Glass Technology (PacRim6), Maui (USA) September 11-16,2005
37. K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, H. Yanagi, M. Hirano, H. Hosono and Kunihiro Koumoto,
“High-quality epitaxial film growth of superconducting sodium-cobalt oxyhydrate, Na_{0.3}CoO₂ ·
1.3H₂O”, 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PacRim6), Maui (USA)
September 11-16,2005
38. M. Ohtaki, K. Shouji, “Strong Influence of CO₂ Partial Pressure during the Synthesis on
Inhomogeneous Na Distributions and the Thermoelectric Performance of Polycrystalline
NaCo₂O₄”, 24th Int. Conf. Thermoelectrics, Clemson, Jun 19-23 ,2005
39. M.Ohtaki, K. Shouji, “High Temperature Solid State Chemistry of NaCo₂O₄”, The 6th Pacific
Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PacRim6), Hawaii, 2005.9.11-16
40. W. Koshibae, A.Oguri, S.Maekawa,” Hall effect in CoO₂ Layer with Hexagonal Structure”
2005 APS March Meeting, Los Angeles, (USA) 2005 年 3 月 21 日～25 日
- 41.Y.Miyazaki,Y.Oide,Y.Suzuki and T.Kajitani ”Thermogravimetric study and high-temperature
thermoelectric properties of misfit-layered cobalt oxides [(Ca_{1-x}Sr_x)₂CoO_{3-d}]pCoO₂ ” 6th Pac

Rim Conference on Ceramics and Glass Technology (PacRim-6), Maui, Hawaii, (USA)
Sep 11-16, 2005

42. X.Y.Huang, Y.Miyazaki and T.Kajitani "High Temperature Thermoelectric Properties of $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_4]_{0.63}\text{CoO}_2$ and Partial Substitution at Ca-site ", 6th Pac Rim Conference on Ceramics and Glass Technology(PacRim-6), Maui, Hawaii, (USA), Sep 11-16, 2005

43. S.Begum, Y.Ono, K.Yubuta, Y.Miyazaki and T.Kajitani "Crystal Structure and High Temperature Thermoelectric Properties of Bi-M-Co-O(M=Sr,Ca) Misfit Layered Cobaltites" 6th Pac Rim Conference on Ceramics and Glass Technology(PacRim-6), Maui, Hawaii, (USA), Sep 11-16, 2005

44. Y.Miyazaki, A.J.Write, C.Greaves, T.Kajitani "Sr₄Co₂O₆CO₃:A structure variant of the Ruddlesden-Popper phase 'Sr₄Co₃O₁₀' "International Conference on Perovskite, Duebendorf, (Switzerland) , Sep 5-7, 2005

45. X. Y. Huang, Y. Miyazaki, K Yubuta and T. Kajitan, "The Thermoelectric properties of γ -Na_xCoO₂ " CICC-4, Chengdu, Sichuan Province, (China), Oct 23-26 , 2005

46. Y.Miyazaki "Crystal Structure and thermoelectric properties of ion-exchanged A_xCoO₂(A=Ca,Sr,Ba)" CICC-4, Chengdu, Sichuan Province, (China), Nov 23-26 , 2005

47. W. Kobayashi and I. Terasaki, "Room Temperature Ferromagnetism in Sr_{0.75}Y_{0.25}CoO_{2.64} Single Crystal", The 24th International Conference on Low-Temperature Physics, Orland, Aug. 10-17, 2005

48. W. Kobayashi, S. Yoshida and I. Terasaki, "Unusual impurity effect on room-temperature ferromagnet Sr₃YCo₄O_{10.56}", International Conference on Perovskite , Dubendorf, Sep. 5-7, 2005

49. K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani, "Modulated structure of Bi_{1.8}Ba_{2.0}Rh_{1.9}O_x", The 4th China International Conference on High-Performance Ceramics , Chengdu, October 23-26, 2005

50. E. Guilmeau, M. Pollet, D. Grebille, H. Muguerra, M. Mikami, R. Funahashi, R. Cloots, "Structural features and transport properties of iodine intercalated misfit layer Bi₂Ca₂Co₂O_x single crystals", The 24th International Conference on Thermoelectrics, Clemson University , USA, June 21, 2005

51. M. Mikami, N. Ando, S. Urata, R. Funahashi, E. Guilmeau, and D. Chateigner, "Effect of grains size of precursor powder on thermoelectric properties of textured Ca₃Co₄O₉ compounds", Pacific Rim6, USA, Sep 15 ,2005

52. R. Funahashi, T. Mihara, M. Hirai, N. Nabeshima, "Thermoelectric Modules for High Temperature Waste Heat", Materials Research Society Fall Meeting, USA, Dec 2 ,2005

53. H. Ohta, S-W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Development of High-performance Thermoelectric Metal Oxide based on Heavily Electron-Doped SrTiO_3 ", 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006), Wien (Austria), 2006年8月6日～10日
54. K-H. Lee, H. Ohta and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of layered perovskite-type Nb-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$) Ruddlesden-Popper phases", 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006), Wien (Austria), Aug 6-10, 2006
55. K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, T. Saito, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of epitaxial films of layered cobalt oxides fabricated by topotactic ion-exchange methods", 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006), Wien (Austria), Aug 6-10, 2006
56. K-H. Lee, H. Ohta and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of Ruddlesden-Popper phase Nb-doped $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.1$)", The 23rd International Korea-Japan Seminar on Ceramics, Onyang (Korea), Nov 22-24, 2006
57. Y. Wang, K. H. Lee, H. Ohta and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of Ruddlesden-Popper phases: La and Nd-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$)" the 5th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC5), Bangkok (Thailand), Dec 10-14, 2006
58. M. Ohtaki, H. Hirobe, R. Hayashi, "Thermoelectric Performance and Transport Properties of Oxide Materials with Nanosized Defect Structures", 11th International Conferences on Modern Materials and Technologies (CIMTEC 2006), Sicily, 2006. 6. 4-9.
59. M. Ohtaki, R. Hayashi, "Enhanced Thermoelectric Performance of Nanostructured ZnO: A possibility of selective phonon scattering and carrier energy filtering by nanovoid structure", The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006), Vienna, 2006. 8. 6-10.
60. N. V. Nong, M. Ohtaki, "Thermoelectric properties and local electronic structure of rare earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ", The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006), Vienna, 2006. 8. 6-10.
61. M. Ohtaki, R. Hayashi, "Nanostructured ZnO-based Oxide: A Promising Thermoelectric Material For High-Temperature Waste Heat Recovery", The 9th Eurasia Conference on Chemical Science (EuAsC2S-9), Antalya, 2006. 9. 9-13.
62. M. Ohtaki, Y. Uchino, R. Hayashi, "Synthesis and Magnetic Properties of Lamellar Iron Oxide-Surfactant Nanocomposite with Self-assembly Superlattice Structure", The 5th International Conference on Inorganic Materials, Ljubljana, 2006.9.23-26.
63. W.Koshibae, "Single-particle excitation-spectra in the Hubbard model on a kagome lattice" 2006 APS March Meeting , Baltimore,(USA) March 13-17, 2006
64. W. Koshibae, S. Maekawa "Theory of thermopower in strongly correlated electron systems" 2007 APS March Meeting, Denver, Colorado Mar. 5-9,2006
65. W. Koshibae, "Theory of thermoelectric response in strongly correlated electron systems", First CoMePhS Workshop on PHASE SEPARATION IN ELECTRONIC SYSTEMS, Crete, Greece, Oct. 29-Nov. 4, 2006.
66. T. Kajitani "Prospects of Layered Ceramics Semiconductors", 2nd Intl. Symp. Bio-Nano-Electronics, Sendai, Japan, Dec. 9-10, 2006.

67. T. Takenaga, K. Hayashi, Y. Ono, T. Kajitani "Preparation of $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ single crystal by $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ flux method", 2nd Intl. Symp. Bio-Nano-Electronics, Sendai, Japan, Dec. 9-10, 2006.
68. Y. Oide, Y. Miyazaki, Y. Ono, X. Y. Huang, T. Kajitani "Thermogravimetric Study and High-Temperature Thermoelectric Properties of $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{1-x}\text{A}_x)\text{O}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ (A = Cu, Pb, Ru, Nb, Ta)", 2nd Intl. Symp. Bio-Nano-Electronics, Sendai, Japan, Dec. 9-10, 2006.
69. D. Igarashi, Y. Hasegawa, Y. Miyazaki, K. Yubuta, T. Kajitani "Crystal Structure of $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$: A Nearly Commensurate Misfit-Layered Cobalt Oxide", 2nd Intl. Symp. Bio-Nano-Electronics, Sendai, Japan, Dec. 9-10, 2006.
70. K. Sato, T. Nozaki, K. Hayashi, Y. Ono, T. Kajitani "Doping effect on thermoelectric properties of delafossite-type oxide CuCrO_2 ", 2nd Intl. Symp. Bio-Nano-Electronics, Sendai, Japan, Dec. 9-10, 2006.
71. K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki, T. Kajitani "High-resolution electron microscopy of thermoelectric compounds $\text{Bi}-(\text{Sr},\text{Ba})\text{-Rh-O}$ " 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006) Wien, Austria, Aug. 6-10, 2006.
72. X. Y. Huang, Y. Miyazaki, K. Yubuta, T. Kajitani "The high temperature thermoelectric properties of textured cobaltites ceramics" 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006) Wien, Austria, Aug. 6-10, 2006.
73. Y. Ono, K. Satoh, T. Nozaki, T. Kajitani "Structural, magnetic and thermoelectric properties of delafossite-type oxide, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)" 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006) Wien, Austria, Aug. 6-10, 2006.
74. Y. Ono, S. Inayama, H. Adachi, T. Kajitani "Thermoelectric properties of NbCoSn-based half-Heusler alloys" 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006) Wien, Austria, Aug. 6-10, 2006.
75. D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta, T. Kajitani "Crystal Structure of $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$: Nearly a Commensurate Misfit-Layered Cobalt Oxide" 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006) Wien, Austria, Aug. 6-10, 2006.
76. Y. Oide, Y. Miyazaki, Y. Ono, X. Y. Huang, T. Kajitani "Thermogravimetric Study and High-Temperature Thermoelectric Properties of $[(\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x)_2(\text{Co}_{1-y}\text{B}_y)\text{O}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ (A = Sr, Bi; B = Cu, Pb, Ru, Nb, Ta)" 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006) Wien, Austria, Aug. 6-10, 2006.
77. W. Koshibae, H. Murata, S. Maekawa "Theoretical Study of the Electronic Structure in Beta-Pyrochlore Oxides" International Conference on Magnetism, Kyoto, Japan, Aug. 20-25, 2006.
78. K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki, T. Kajitani "Modulated Structure of the Misfit-Layered Compound $\text{Bi}_{2.12}\text{Ba}_{2.00}\text{Rh}_{1.95}\text{O}_x$ " Aperiodic 2006 (Aperiodic'06), Miyagi, Japan, Sep. 17-22, 2006.
79. K. Yubuta, S. Begum, Y. Ono, Y. Miyazaki and T. Kajitani "High-Resolution Electron Microscopy Study of Misfit-Layered Bi-based Cobaltites" Aperiodic 2006 (Aperiodic'06), Miyagi, Japan, Sep. 17-22, 2006.
80. Y. Miyazaki, Y. Hasegawa, D. Igarashi, K. Yubuta, T. Kajitani "Crystal structure of

ion-exchanged cobalt oxide Ca_xCoO_2 ” Aperiodic 2006 (Aperiodic'06), Miyagi, Japan, Sep.17-22, 2006.

81. R. Funahashi, S. Urata, T. Mihara, “Fabrication of thermoelectric modules consisting of oxide legs”, Innovate Technology in Fraunhofer and AIST, Hannover, Germany, Apl. 26, 2006

82. D. Flahaut, R. Funahashi, “Investigation of new n-type oxide materials in the CaMnO_3 system”, 25th International Conference on Thermoelectrics, Vienna, Austria, Aug 9, 2006

83. R. Funahashi, T. Mihara, S. Urata, Y. Hisazumi, A. Kegasa, “Preparation and properties of thermoelectric pipe-type modules”, 25th International Conference on Thermoelectrics, Vienna, Austria, Aug 8, 2006

84. D. Flahaut, T. Mihara, K. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, R. Funahashi, “On improvement of thermoelectric properties of CaMnO_3 n-type material”, 第3回日本熱電学会学術講演会、藤沢 2006年8月23日

85. K-H. Lee, Y. F. Wang, H. Ohta and K. Koumoto, “THERMOELECTRIC PERFORMANCE OF DOPED $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$) RUDDLESDEN-POPPER PHASES”, 31st International COCOA BEACH Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, FL (USA), 21-26 Jan. 2007

86. K. H. Lee, A. Ishizaki, H. Ohta and K. Koumoto, “Thermoelectric properties of Nb-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_1$ epitaxial films”, ICT2007, Jeju (Korea), 2007年6月3日 ~ 7日

87. M. Ohtaki, K. Araki, R. Hayashi, “Thermoelectric Performance of ZnO-based Oxide Enhanced by Nanovoid Structure”, The 8th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD 2007), 北九州, 2007.1.11-14.

88. M. Ohtaki, R. Hayashi, K. Araki, “High Thermoelectric Performance of Al-doped ZnO Induced by Nanovoid Structure”, The 31st International Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites, Florida, 2007.1.21-26 .

89. M. Ohtaki, R. Hayashi, K. Araki, “Thermoelectric Properties of Sintered ZnO Incorporating Nanovoid Structure: Influence of the Size and Number Density of Nanovoids”, The 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2007), Jeju, 2007. 6. 3-7.

90. T. Nozaki, K. Hayashi and T. Kajitani “High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxides $\text{CuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{or Ti}$)”, 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT2007), Jeju, Korea, June 3-7, 2007.

91. K. Yubuta, X. Y. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani “High-resolution transmission electron microscopy study of $[(\text{Ca}_{0.90}\text{Sr}_{0.10})_2\text{CoO}_3]_{0.61}[\text{CoO}_2]$ single crystal”, 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT2007), Jeju, Korea, June 3-7, 2007.

92. T. Kajitani, S. Begum, K. Yubuta and Y. Miyazaki “Triclinic Crystal Structure of $[(\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x)_2(\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{O}_{4+}]_p[\text{CoO}_2]_2$ with $p \sim 1.05$ and ~ 0.7 ”, 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT2007), Jeju, Korea, June 3-7, 2007.

93. X. Y. Huang, Y. Miyazaki, K. Yubuta and T. Kajitani “The thermoelectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ”, 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT2007), Jeju, Korea, June

3-7, 2007.

94. Y. Oide, X. Y. Huang, K. Hayashi, Y. Miyazaki and T. Kajitani “Preparation and high-temperature thermoelectric properties of textured cobaltite ceramics”, 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT2007), Jeju, Korea, June 3-7, 2007.

95. Y. Miyazaki, D. Abe and T. Kajitani “Preparation, crystal structure and thermoelectric properties of $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”, 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT2007), Jeju, Korea, June 3-7, 2007.

96. T. Nakano, W. Kobayashi, R. Funahashi, K. Sugiura, H. Ohta, K. Koumoto and I. Terasaki, “Nonlinear thermoelectric properties of the layered Co oxides”, The 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT2007), JeJu Island, June 3-7, 2007

97. S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, A. Kosuga, N. Miyasou, Mechanical properties of oxide materials, The 26th International Conference on Thermoelectrics, Jeju Island, Korea June 4, 2007

98. R. Funahashi, A. Kosuga, N. Miyasou, E. Takeuchi, S. Urata, Thermoelectric properties of CaMnO_3 system, The 26th International Conference on Thermoelectrics, Jeju Island, Korea June 4, 2007

99. H. Ohta, T. Mizoguchi, Y. Mune, Y. Ikuhara, K. Koumoto, “Enhanced Seebeck coefficient of quantum confined electrons in the $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ superlattices”, The 7th France-Japan Workshop on Nanomaterials, Strasbourg (France), 2007 年 10 月 24 日 ~ 26 日

100. Kunihito Koumoto, “High Thermoelectric Performance Generated from Superlattices of SrTiO_3 -based Oxides, Composites at Lake Louise, Lake Louise Canada, 2007 年 10 月 28 日 ~ 11 月 2 日

101. Kunihito Koumoto, “Material Design of Oxide Thermoelectrics for high performance energy conversion” Int. Conf. Korean Ceramic Society 50th Anniversary Meeting, Seoul Korea, 2007 年 11 月 8 日 ~ 10 日

102. Y. Wang, K-H. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, “Crystal structure dependence of thermoelectric properties of rare earth-doped Ruddlesden-popper phase $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_2$ ceramics”, The 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, ヤマハリゾートつま恋 (静岡), 2007 年 11 月 20 日 ~ 22 日

103. K. Sugiura, H. Ohta, K. Koumoto, Y. Ishida, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono, “Ca-ordering and thermoelectric properties of Ca_xCoO_2 epitaxial films fabricated by topotactic ion-exchange method”, The 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, ヤマハリゾートつま恋 (静岡), 2007 年 11 月 20 日 ~ 22 日

104. Kenji Sugiura, Hiromichi Ohta, Yukiaki Ishida, Kenji Nomura, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Kunihito Koumoto, “Carrier transport behavior of thermoelectric $\text{Ca}_{0.32}\text{CoO}_2$ epitaxial films with different Ca-ordering structure”, MRS 2007 Fall Meeting, ボストン (USA), 2007 年 11 月 26 日 ~ 30 日

105. Kunihiro Koumoto and Hiromichi Ohta, "Thermoelectric oxide materials for electric power generation" Northeastern Asian Symposium on Advanced Materials 2007, Beijing China, 2007 年 12 月 5 日～9 日
106. T. Nozaki, K. Hayashi, and T. Kajitani (Tohoku Univ.) : "Thermoelectric properties of delafossite-type oxide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)", International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, Kyoto, Japan, October 28-31, 2007.
107. X. Y. Huang (JST), Y. Miyazaki and T. Kajitani (Tohoku Univ.) : "Crystal structure and electrical transport properties of Bi and V substituted CaMnO_3 ", International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, Kyoto, Japan, October 28-31, 2007.
108. T. Takenaga, K. Hayashi and T. Kajitani (Tohoku Univ.) : "Structural and magnetic transition temperatures of full Heusler Ni-Mn-Sn alloys determined by Van der Pauw method", International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, Kyoto, Japan, October 28-31, 2007.
109. K. Hayashi, S. Abiko, N. Motegi and T. Kajitani (Tohoku Univ.) : "Fabrication and in-plane electrical resistivity of Ge/SiGe quantum dot superlattices", 20th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kyoto, Japan, November 5-8.
110. X. Y. Huang (JST), Y. Miyazaki, K. Yubuta and T. Kajitani (Tohoku Univ.) : "Transport properties of delafossite-type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.02$) single crystal", 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Shanghai, China, November 11-14, 2007.
111. T. Nozaki, K. Hayashi and T. Kajitani (Tohoku Univ.) : "High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ", 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Shanghai, China, November 11-14, 2007.
112. H. Abe, S. Begum, Y. Miyazaki, K. Yubuta (Tohoku Univ.), X. Y. Huang (JST) and T. Kajitani (Tohoku Univ.) : "The effect of the misfit parameter on the physical properties of misfit-layered cobalt oxides", 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Shanghai, China, November 11-14, 2007.
113. R. Funahashi, S. Urata, E. Takeuchi, N. Miyasou, M. Hashimoto, T. Mihara, Fabrication and Application of Oxide Thermoelectric System, International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, IMPRES, Kyoto (10. 27. 2007)
114. S. Urata, M. Hashimoto, R. Funahashi, T. Mihara, Power Generation of p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n-type CaMnO_3 Module, International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, IMPRES, Kyoto (10. 30. 2007)
115. A. Kosuga, S. Urata, R. Funahashi, Thermoelectric and Mechanical Properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$ Based Materials, MRS Fall Meeting 2007, Boston USA (11.28. 2007)
116. K. Fuda, K. Murakami and S. Sugiyama, "Thermoelectric Properties of Phase Separated Composite of Ln-Doped SrTiO_3 and TiO_2 Micro Crystals"
MRS 2007 Fall Meeting, ボストン (USA), 2007 年 11 月 26 日～30 日
117. M. Ohtaki, K. Araki, "Thermal Conductivity and Thermoelectric Performance of Al-doped ZnO with Nanovoid Structure", The 10th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC₂S-10), Manila, 2008. 1. 7-11.
118. Y. Miyazaki, "Preparation, Crystal Structure and Physical Properties of $\text{a}'\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ",

Zing Solid State Chemistry Conference 2008, Cancun, Mexico, March 10-13, 2008.

119. Wataru Koshibae, Sadamichi Maekawa, "Thermo-magnetic effect of cobalt oxides 2008 APS March Meeting" New Orleans, Louisiana, Monday-Friday, March 10-14, 2008

③ ポスター発表 (81 件) (国内会議 32 件、国際会議 49 件)

国内会議ポスター発表 32 件

1. 野尻能弘, 大瀧倫卓, "Ni-doping by Substitution and Ion-Exchange Reactions of Thermoelectric Oxide NaCo_2O_4 ", The 4th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, 福岡、2002 年 11 月 8 日
2. 濱田美子、増田佳丈、河本邦仁、"層状酸化物 Na_xCoO_2 の Exfoliation とナノブロック Integration の可能性"、日本セラミックス協会東海支部第 29 回東海若手セラミスト懇話会 2003 年夏期セミナー、岐阜、2003 年 6 月 5 日～6 日
3. 大瀧倫卓, 岩永俊一郎, 前田周作, "分子集合体鑄型による量子構造酸化鉄ナノ超格子の合成と物性", 日本化学会西日本大会2004. 大分大学, 2004年10月30～31日.
4. 大瀧倫卓, 石井博美, "分子集合体鑄型を利用した量子サイズ化酸化コバルト超格子の合成", 日本化学会西日本大会2004. 大分大学, 2004年10月30～31日.
5. 水谷篤史、杉浦健二、太田裕道、河本邦仁、" Na_xCoO_2 エピタキシャル薄膜のガラス基板への直接転写と評価"、日本セラミックス協会東海支部 第 31 回東海若手セラミスト懇話会 2005 年夏期セミナー、犬山 (愛知)、2005 年 6 月 16 日～17 日
6. ブンダリッヒ・ビルフリッド、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、"熱電酸化物半導体 $(\text{SrTiO}_3)_n(\text{SrO})_m$ の有効質量の第一原理バンド計算"、第 2 回 日本熱電学会学術講演会、湘南工科大学 (神奈川)、2005 年 8 月 22 日～23 日
7. 杉浦健二、太田裕道、河本邦仁、"層状酸化物 Sr_xCoO_2 ($x \sim 0.4$) エピタキシャル薄膜成長と熱電特性 "、第 2 回 日本熱電学会学術講演会、湘南工科大学 (神奈川)、2005 年 8 月 22 日～23 日
8. 内野陽介, 大瀧倫卓, "自己集積分子鑄型による二次元酸化鉄ナノ超格子の自己組織形成とその物性", 第42回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2005.7.2
9. 林亮介, 大瀧倫卓, "ナノボイド構造を導入した ZnO 系酸化物熱電材料のフォノン散乱と熱電特性", 第42回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2005.7.2
10. 磯部太輔, 大瀧倫卓, "層状酸化物 NaCo_2O_4 のアニオンドーピングと熱電特性", 第42回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2005.7.2
11. 広部秀哲, 大瀧倫卓, "酸化物熱電材料における酸素欠損の秩序構造と熱電特性", 第42回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2005.7.2
12. 松尾優作, 大瀧倫卓, "過酸化ナトリウムを用いた NaCo_2O_4 酸化物熱電材料の低温合成と Na 不定比性", 第42回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2005.7.2
13. 中野智仁, 寺崎一郎, "弱強磁性を示す BaIrO_3 単結晶の熱電特性", 第 2 回日本熱電学会

学術講演会 湘南工科大学 (2005 年 8 月)

14. 加藤恵介、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“ $(\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$) 焼結体のキャリア生成と熱伝導”、日本セラミックス協会東海支部 第 33 回東海若手セラミスト懇話会 2006 年夏期セミナー、グリーンホテル三ヶ根 (愛知)、2006 年 7 月 6 日
15. 栗田大佑、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁、“Nb ドープ TiO_2 エピタキシャル薄膜の高温熱電変換特性”、日本セラミックス協会東海支部 第 33 回東海若手セラミスト懇話会 2006 年夏期セミナー、グリーンホテル三ヶ根 (愛知)、2006 年 7 月 6 日
16. 山本真宏、太田裕道、河本邦仁、“A サイト置換により格子サイズを変化させた Nb ドープ ATiO_3 ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) エピタキシャル薄膜の熱電特性”、日本セラミックス協会東海支部 第 33 回東海若手セラミスト懇話会 2006 年夏期セミナー、グリーンホテル三ヶ根 (愛知)、2006 年 7 月 6 日
17. 上中達也、大瀧倫卓、“セラミックハニカムを利用した高密度実装酸化物熱電モジュールの開発”、第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場, 2006. 7. 8.
18. 松尾優作、大瀧倫卓、“ NaCo_2O_4 層状酸化物熱電材料の粒界制御と熱電特性”、第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場, 2006. 7. 8.
19. 林遼、大瀧倫卓、“自己集積した量子サイズ酸化物ナノ超格子の構造とナノ配向制御”、第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場, 2006. 7. 8.
20. 菅原 徹、大瀧倫卓、“ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{MoO}_6$ の熱電特性”、第 43 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場, 2006. 7. 8.
21. 石崎章浩、Kyu Hyong Lee、太田裕道、河本邦仁、“ K_2NiF_4 型 Nb-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_1$ エピタキシャル薄膜の作製と熱電特性”、日本セラミックス協会東海支部主催 第 34 回東海若手セラミスト 2007 年夏期セミナー、浜名湖レークサイドプラザ (静岡)、2007 年 6 月 28 日～29 日
22. 佐々友章、太田裕道、河本邦仁、“ TiO_2 人工超格子の作製と熱電特性”、日本セラミックス協会東海支部主催 第 34 回東海若手セラミスト 2007 年夏期セミナー、浜名湖レークサイドプラザ (静岡)、2007 年 6 月 28 日～29 日
23. 中川真一、杉浦健二、太田裕道、河本邦仁、“層状コバルト酸化物の配向制御と電子輸送特性”、日本セラミックス協会東海支部主催 第 34 回東海若手セラミスト 2007 年夏期セミナー、浜名湖レークサイドプラザ (静岡)、2007 年 6 月 28 日～29 日
24. 宗 頼子、太田裕道、溝口照康、幾原雄一、河本邦仁、“量子サイズ効果による二次元電子ガスの巨大熱起電力”、日本セラミックス協会東海支部主催 第 34 回東海若手セラミスト 2007 年夏期セミナー、浜名湖レークサイドプラザ (静岡)、2007 年 6 月 28 日～29 日
25. 中西由貴、太田裕道、溝口照康、幾原雄一、河本邦仁、“ $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 人工超格子の電子輸送特性と量子サイズ効果”、日本セラミックス協会東海支部主催 第 34 回東海若手セラミスト 2007 年夏期セミナー、浜名湖レークサイドプラザ (静岡)、2007 年 6 月 28 日～29 日
26. 菅原徹、大瀧倫卓、“A サイト置換したダブルペロブスカイト型酸化物の熱電特性”、第

44回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007年 7月 7日

27. 荒木和彦, 大瀧倫卓, “高分散ナノボイド構造を有するZnO型酸化物のフォノン散乱と熱電特性”, 第44回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007年 7月 7日

28. 上中達也, 大瀧倫卓, “ RFe_2O_4 系n型層状酸化物の熱電性能”, 第44回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007年 7月 7日

29. 益田智博, 大瀧倫卓, “ペロブスカイト型酸化物における酸素イオン副格子の秩序-無秩序転移とフォノン散乱”, 第44回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007年 7月 7日

30. 池田寛, 大瀧倫卓, “分子鋳型電解析出法による層状酸化物薄膜の合成”, 第44回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007年 7月 7日

31. 大西恭平, 大瀧倫卓, “セラミックハニカムを利用した酸化物熱電モジュールの高密度実装プロセスの開発”, 第44回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007年 7月 7日

32. 杉浦健二、太田裕道、中川真一、黄 栄、幾原雄一、河本邦仁、“層状コバルト酸化物エピタキシャル薄膜の配向制御と熱電特性”、2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会、日本大学船橋キャンパス（千葉）、2008 年 3 月 27 日～30 日

国際会議ポスター発表 49 件

1. S. Ohta, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, “Thermoelectric properties of single-crystalline thin films of ITO and $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ Grown by Reactive Solid-Phase Epitaxy”, PacRim5, Nagoya (Japan), 2003 年 9 月 29 日～10 月 2 日

2. Y. Hamada, Y. Masuda, W-S. Seo and K. Koumoto, “Exfoliation of Layer-structured oxide Na_xCoO_2 and its Nano Block Integration”, PacRim5, Nagoya (Japan), 2003 年 9 月 29 日～10 月 2 日

3. Y. Nojiri and M. Ohtaki, "Site Selective Ni doping of Thermoelectric Oxide NaCo_2O_4 ", 16th Joint Seminar Kyushu Branch Chem. Soc. Jpn. Pusan Branch Kor. Chem. Soc.,大分市、2003 年 5 月 8～9 日

4. T. Fujii and I. Terasaki, “Thermopower anisotropy of lightly-doped and optimally doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ ”, International Conference on Materials and Mechanisms of High-Temperature Superconductors ($\text{M}^2\text{S-HTSC 2003}$), May 2003, Rio de Janeiro

5. W. Kobayashi, I. Terasaki, M. Mikami and R. Funahashi, “Negative thermopower induced by spin-entropy backflow”, The 8th International Conference on Advanced Materials (ICAM2003), Oct 8-13, 2003, Yokohama

6. T. Fujii and I. Terasaki, “Magnetic-field effects on thermoelectric properties of $[(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_y\text{CoO}_2$ single crystals”, The 8th International Conference on Advanced Materials (ICAM2003), Oct 8-13, 2003, Yokohama

7. Y. Morita et al., “Thermoelectric misfit-layered oxides (I): Oxygen nonstoichiometry and cobalt valence”, The 8th International Conference on Advanced Materials (ICAM2003), Oct 8-13, 2003,

Yokohama

8. T. Souma, M. Ohtaki, "Structural Refinement for (Zn, Cd) Sb Compounds Grown by Vacuum Casting Method", 23rd Int. Conf. Thermoelectrics (ICT-2004), Adelaide, 2004 年 7 月 25~29 日.
9. T. Souma, M. Ohtaki, "Synthesis and Structural Analysis for Zn-rich Region of $\text{Zn}_{4-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_3$ Bulk Crystals", 23rd Int. Conf. Thermoelectrics (ICT-2004), Adelaide, 2004年7月25~29日.
10. T. Souma, M. Ohtaki, "Relation between Solidification Conditions and Chemical Compositions on Vacuum Casting of CoSb_3 Compounds", 23rd Int. Conf. Thermoelectrics (ICT-2004), Adelaide, 2004年7月25~29日.
11. T. Souma, M. Ohtaki, "Preparation and Rietveld Analysis for the Bulk Crystals of (Co, Fe, Ni) Sb_3 Compounds", 23rd Int. Conf. Thermoelectrics (ICT-2004), Adelaide, 2004年7月25~29日.
12. K. Shouji, M. Ohtaki, "Atmospheric Control and Na Nonstoichiometry on Solid State Synthesis of Layered Thermoelectric Oxide NaCo_2O_4 ", 6th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci., Pohang Institute of Technology, 2004年11月18~19日.
13. M. Kaida, M. Ohtaki, "Synthesis and Thermoelectric Properties of Oxides with Low-dimensional Conduction Path", 6th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci., Pohang Institute of Technology, 2004年11月18~19日.
14. W. Kobayashi, I. Terasaki, M. Mikami, R. Funahashi, T. Nomura and T. Katsufuji, "Universal charge transport of the Mn oxides in the high temperature limit", The 9th Joint MMM-Intermag Conference, Anaheim, 5-9 Jan 2004
15. S. Okada, I. Terasaki, H. Ooyama and M. Matoba, "Dielectric responses of the magnetic semiconductor $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{CoO}_2\text{S}_2$ ", The 9th Joint MMM-Intermag Conference, Anaheim, 5-9 Jan 2004
16. S. Okada and I. Terasaki, "Thermoelectric properties of Bi-based Rhodium Oxides", The 23rd international conference on thermoelectrics (ICT2004), Adelaide, July 25-29, 2004.
17. Wilfried Wunderlich, Hiromichi Ohta, Kunihiro Koumoto, "Thermopower improvement of $(\text{SrTiO}_3)_n(\text{SrO})_m$ Ruddlesden-Popper Phase predicted by ab-initio calculations", 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PacRim6), Maui (USA), 2005 年 9 月 11 日~16 日
18. A. Mizutani, K. Sugiura, H. Ohta and K. Koumoto, "Fabrication and Thermoelectric Response of Three-dimensionally oriented Sr_xCoO_2 film on SiO_2 glass substrate", The 22nd International Japan-Korea Seminar on Ceramics, Nagoya (Japan), 2005 年 11 月 24 日~26 日
19. K. Katoh, S. Ohta, H. Ohta and K. Koumoto, "High-temperature Thermoelectric Properties of Composite Ceramics of Nb Doped $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ & $\text{EuTiO}_3\text{:Nb}$ ", The 22nd International Japan-Korea Seminar on Ceramics, Nagoya (Japan), 2005 年 11 月 24 日~26 日
20. K. Sugiura, H. Ohta, K. Koumoto, Y. Ikuhara and H. Hosono, "Interlayer Modification of $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ Epitaxial Films", The 22nd International Japan-Korea Seminar on Ceramics, Nagoya (Japan), 2005 年 11 月 24 日~26 日
21. T. Souma, M. Ohtaki, "Comparison of Structural Parameters for $\text{Zn}_{4-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_3$ Compounds Analyzed by the Rietveld Method Using Two Crystallographic Models", 24th Int. Conf.

Thermoelectrics, Clemson, 2005.6.19-23

22. T. Souma, M. Ohtaki, "Evaluation of Durability of Thermoelectric Properties for Zn_4Sb_3 Compounds", 24th Int. Conf. Thermoelectrics, Clemson, 2005.6.19-23
23. T. Souma, M. Ohtaki, "Synthesis and Rietveld Analysis for CoSb_3 Compounds Prepared by Sb Self-flux Method", 24th Int. Conf. Thermoelectrics, Clemson, 2005.6.19-23
24. T. Souma, M. Ohtaki, "Preparation and Thermoelectric Properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_z\text{Sb}_3$ ($x+y+z=1$, $x=0$ to 1, $y=z$) Sintered Samples", 24th Int. Conf. Thermoelectrics, Clemson, 2005.6.19-23
25. N. V. Nong, M. Ohtaki, "Magnetic and High-Temperature Thermoelectric Properties of Rare Earth Containing $(\text{Ca,R})_3\text{Co}_2\text{O}_6$ Compounds", 7th Cross Straits Symp. Mater. Energ. Environ. Sci., 九州大学, 2005.12.1-2
26. M. Ohtaki, Y. Uchino, S. Maeda, "Self-Assembly Synthesis and Anomalous Spin Phase Transition of Highly-Regulated Iron Oxide Nano-Superlattice", 2005 Int. Chem. Cong. Pacif. Basin Soc. (Pacifichem 2005), Honolulu, 2005.12.15-20
27. K.Yubuta, S.Okada, Y.Miyazaki, I.Terasaki,T.Kajitani, "Modulated structure of $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{2.0}\text{Rh}_{1.6}\text{O}_x$ "
CICC-4, Chengdu,Sichuan Province, China, 2005.10.23-26
28. H. Ohta, S-W. Kim, K. Nomura, S. Ohta, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Giant thermopower of the 2DEG localized at the heterointerface of $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ ", JAPAN NANO 2006, Tokyo (Japan), 20-21 Feb. 2006
29. T. Souma, M. Ohtaki, "Relation between Zn content and thermoelectric properties of $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$ ($-0.12 \leq x \leq 0.12$)", The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006), Vienna, 2006. 8. 6-10.
30. T. Souma, M. Ohtaki, "Synthesis and Rietveld analysis for CoSb_3 compounds prepared by Sb self-flux method (II)", The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006), Vienna, 2006. 8. 6-10.
31. T. Souma, M. Ohtaki, "Optimization on preparation conditions in Sb self-flux method for CoTiSb and NiTiSb Half-Heusler compounds", The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006), Vienna, 2006. 8. 6-10.
32. T. Souma, M. Ohtaki, M. Shigeno, Y. Ohba, N. Nakamura, T. Shimozaeki, "Fabrication and power generation characteristics of $\text{p-NaCo}_2\text{O}_4/\text{n-ZnO}$ oxide thermoelectric modules", The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006), Vienna, 2006. 8. 6-10.
33. K.Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani, "High-resolution electron microscopy of thermoelectric compounds $\text{Bi}-(\text{Sr,Ba})-\text{Rh}-\text{O}$ " The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006), Wien, August 6-10, 2006.
34. T. Nakano and I. Terasaki, "Thermoelectric properties of the strongly-correlated oxide BaIrO_3 ", The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT2006), Wien, August 6-10, 2006.
35. K.Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani, "Modulated Structure of the Misfit-Layered Compound Bi based Oxides",Aperiodic 2006 (Aperiodic'06), Sendai, September

17-22, 2006

36. T. Nakano, M. Hedo, S. Shimada, I. Terasaki, Y. Uwatoko, S. Murayama, “Magnetic field dependence of resistivity for $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}(\text{Ru}_{0.85}\text{Rh}_{0.15})_2\text{Si}_2$ ”, International Conference on Magnetism (ICM2006), Kyoto, August 20-25, 2006.
37. S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, “Power generation of p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /n-type CaMnO_3 module”, 25th International Conference on Thermoelectrics, Vienna, Austria, Aug 8 2006
38. D. Flahaut, T. Mihara, R. Funahashi, “Elaboration of c-axis oriented $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ on glass substrate”, 25th International Conference on Thermoelectrics, Vienna, Austria, Aug 8 2006
39. Y. F. Wang, K. H. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, “Thermoelectric properties and their relation to crystal structure of rare earth ($\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Gd)-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_2$ ruddelsden-popper phase”, ICT2007, Jeju (Korea) , 2007 年 6 月 3 日～7 日
40. K-H. Lee, A. Ishizaki, H. Ohta and K. Koumoto, “Thermoelectric properties of K_2NiF_4 -type Nb-doped Sr_2TiO_4 ”, International Symposium on Nano-Thermoelectrics, Osaka (Japan) , 2007 年 6 月 11 日～12 日
41. T. Souma, M. Ohtaki, K. Ohnishi, M. Shigeno , Y. Ohba, N. Nakamura, T. Shimozaeki, “Power Generation Characteristics of Oxide Thermoelectric Modules Incorporating Nanostructured ZnO Sintered Materials”, The 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2007), Jeju, 2007. 6. 3-7.
42. K-H. Lee, D. Kurita, A. Ishizaki, S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, K. Koumoto, “Effect of local distortion on thermoelectric performance of Ti-based oxides”, The 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics、ヤマハリゾートつま恋(静岡)、2007 年 11 月 20 日～22 日(ポスター)
43. Yoriko Mune, Hiromichi Ohta, Teruyasu Mizoguchi, Yuichi Ikuhara and Kunihiro Koumoto, “Origin of giant Seebeck coefficient for high density 2DEGs confined in the $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ superlattices”, MRS 2007 Fall Meeting, ボストン(USA), 2007 年 11 月 26 日～30 日
44. Yuki Nakanishi, Hiromichi Ohta, Teruyasu Mizoguchi, Yuichi Ikuhara and Kunihiro Koumoto, “Quantum size effect of 2DEG confined within $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ superlattices”, MRS 2007 Fall Meeting, ボストン (USA) , 2007 年 11 月 26 日～30 日
45. M. Ohtaki, K. Araki, “Thermoelectric Performance of Oxide Ceramics with Nanovoid Structure”, 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PacRim7), Shanghai, 2007. 11. 11-14.
46. K. Ohnishi, M. Ohtaki, “Development of Oxide Thermoelectric Modules with a High Density Packing by Using Ceramic Honeycomb”, The 9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences (CSS9), POSTECH, 2007. 11. 21-22.
47. H. Ikeda, M. Ohtaki, “Molecular Templating Electrochemical Synthesis of Nano-Superlattice Thin Films of Layered Oxides and Their Electromagnetic Properties”, The 9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences (CSS9), POSTECH, 2007. 11. 21-22.
48. T. Masuda, M. Ohtaki, “Suppression of Thermal Conductivity In Metal Oxides Due to

Order-Disorder Transition of Oxide Ion Sublattice”, The 9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences (CSS9), POSTECH, 2007. 11. 21-22.

49. T. Sugahara, M. Ohtaki, T. Souma, “Thermoelectric Properties of Double-Perovskite Oxide $A_2B'B''O_6$ with A-Site Substitution”, The 9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences (CSS9), POSTECH, 2007. 11. 21-22.

(4)特許出願

国内出願 (10 件)

1. 発明の名称 : 優れた熱電変換性能を有する複合酸化物
発明者 : 舟橋良次、三上祐史
出願人 : 通常出願
出願日 : 2003 年 5 月 30 日
出願番号 : 特願 2003-154026
2. 発明の名称 : n 型熱電特性を有する複合酸化物
発明者 : 寺崎 一郎 外 3 名
出願人 : 独立行政法人 科学技術振興事業団
出願日 : 2003 年 7 月 30 日
出願番号 : 特願 2003-282552
3. 発明の名称 : 微細閉気孔を分散した多孔質熱電材料の製造方法
発明者 : 大瀧倫卓
出願人 : 独立行政法人科学技術振興機構
出願日 : 2004 年 3 月 22 日
出願番号 : 特願 2004-083713
4. 発明の名称 : ロジウム酸化物からなる熱電変換材料
発明者 : 岡田悟志, 寺崎一郎
出願人 : 独立行政法人 科学技術振興機構
出願日 : 2004 年 7 月 15 日
出願番号 : 特願 2004-208823
5. 発明の名称 : 「P 型熱電変換特性を有する複合酸化物」
発明者 : 舟橋 良次、エマニュエル ギルモー
出願人 : 産業技術総合研究所
出願日 : 2004 年 8 月 18 日
出願番号 : 特願 2004-237852
6. 発明の名称 : 「優れた熱電変換性能を有する複合酸化物」
発明者 : 三上 祐史、舟橋 良次
出願人 : 産業技術総合研究所
出願日 : 2004 年 10 月 27 日
出願番号 : 2004-311638

7. 発明の名称 : 熱電変換材料及び熱電変換材料の製造方法
 発明者 : 細野秀雄、平野正浩、太田裕道、河本邦仁
 出願人 : 名古屋大学、科学技術振興機構 (ERTO-SORST)
 出願日 : 2004 年 11 月 16 日
 出願番号 : 特願 2004-331756 (非パトロール) * 基本特許 (2DEG 界面作製)
8. 発明の名称 : デラフォッサイト構造をもつ層状酸化物熱電材料
 発明者 : 小野泰弘、佐藤健一、梶谷 剛
 出願人 : 東北大学
 出願日 : 2005 年 11 月 28 日
 出願番号 : 特願 2005-342933
9. 発明の名称 : 熱電変換材料及び熱電変換材料の製造方法
 発明者 : 太田裕道、河本邦仁、宗 頼子
 出願人 : 名古屋大学
 出願日 : 2006 年 5 月 12 日
 出願番号 : 特願 2006-133179 * 基本特許(2DEG 人工超格子)
10. 発明の名称 : カルシウム・コバルト層状酸化物単結晶からなる熱電材料の製造方
 発明者 : 黄向陽、梶谷剛、宮崎譲、湯蓋邦夫
 出願人 : 東北大学
 出願日 : 2006 年 7 月 19 日
 出願番号 : 特願 2006-197490

海外出願 (7 件)

1. 発明の名称 : 多孔質熱電材料及びその製造方法
 発明者 : 大瀧倫卓
 出願人 : 独立行政法人科学技術振興機構
 国際出願日 : 2005 年 3 月 22 日
 国際出願番号 : 特願 PCT/JP2005/5088
2. 発明の名称 : 「P 型熱電変換特性を有する複合酸化物」
 発明者 : 舟橋良次、エマニュエル・ギルモー
 出願人 : 産業技術総合研究所
 出願国 : ドイツ
 国際出願日 : 2005 年 8 月 17 日
 出願番号 : 102005038860.4
3. 発明の名称 : 「P 型熱電変換特性を有する複合酸化物」
 発明者 : 舟橋良次、エマニュエル・ギルモー
 出願人 : 産業技術総合研究所
 出願国 : 英国
 国際出願日 : 2005 年 8 月 17 日
 国際出願番号 : 0516852.1

4. 発明の名称 : 「P 型熱電変換特性を有する複合酸化物」
 発明者 : 舟橋良次、エマニュエル・ギルモー
 出願人 : 産業技術総合研究所
 出願国 : 米国
 国際出願日 : 2005 年 8 月 18 日
 出願番号 : 11/207054
5. 発明の名称 : 熱電変換材料及び熱電変換材料の製造方法
 発明者 : 細野秀雄、平野正浩、太田裕道、河本邦仁
 出願人 : 名古屋大学、科学技術振興機構 (ERTO-SORST)
 国際出願日 : 2005 年 11 月 15 日
 国際出願番号 : PCT/JP2005/020939(WO)
6. 発明の名称 : 熱電変換材料、熱電変換材料の製造方法、熱電変換素子、
 赤外線センサ、受光装置及び画像作成装置
 発明者 : 太田裕道、河本邦仁、宗 頼子
 出願人 : 名古屋大学
 国際出願日 : 2007 年 5 月 22 日
 出願番号 : PCT/JP2007/059766(WO)
7. 発明の名称 : 熱電変換材料、熱電変換材料の製造方法、熱電変換素子、
 赤外線センサー、受光装置及び画像作成装置
 発明者 : 太田裕道、河本邦仁、宗 頼子
 出願人 : 名古屋大学
 国際公開日 : 2007 年 11 月 22 日
 出願番号 : PCT/JP2007/059766(WO)
 国際公開番号 : WO 2007/132782

(5)受賞等

①受賞 (25 件)

1. 受賞名 : 2002 J. Ceram. Soc. Japan 優秀論文賞
 受賞者 : 物質・材料研究機構 斎藤紀子、羽田肇、李 迪、名古屋大学 河本邦仁
 受賞論文 : 「Characterization of Zinc Oxide Micropatterns Deposited on Self-Assembled Monolayer Template (自己組織膜テンプレート上に析出した酸化亜鉛マイクロパターンのキャラクタリゼーション)」、J. Ceram. Soc. Japan, 110 [5] 386 - 390 (2002).
 受賞日 : 2003 年 5 月 30 日
2. 受賞名 : 第 44 回無機マテリアル学会学術賞
 受賞者 : 河本邦仁
 受賞理由 :
 受賞日 : 2003 年 6 月 5 日
3. 受賞名 : 日本セラミックス協会東海支部 第 29 回東海若手セラミスト懇話会
 2003 年 夏期セミナー 優秀賞
 受賞者 : 濱田美子、増田佳丈、河本邦仁

講演題目：層状酸化物 Na_xCoO_2 の Exfoliation とナノブロック Integration の可能性
受賞日： 2003 年 6 月 5 日

4. 受賞名： Best Scientific Paper, The 22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2003)
受賞者： I. Terasaki and T. Fujii
講演題目：
受賞日： 2003 年 8 月 21 日
5. 受賞名： 第 56 回コロイドおよび界面化学討論会ポスター賞
受賞者： 河本邦仁、増田佳丈
講演題目：自己組織化単分子膜をテンプレートに用いたナノマイクロ微粒子の自己組織化集積法およびそのパターンニング法の開発
受賞日： 2003 年 9 月 9 日
6. 受賞名： Fellow (The American Ceramic Society)
受賞者： 河本邦仁
受賞理由：セラミックスの科学と芸術に対する顕著な貢献
受賞日： 2005 年 4 月 12 日
7. 受賞名： 平成 16 年度日本セラミックス協会進歩賞
受賞者： 太田裕道
受賞理由：透明酸化物半導体オプトエレクトロニクスデバイスの開発
受賞日： 2005 年 5 月 27 日
8. 受賞名： 日本セラミックス協会東海支部第 31 回東海若手セラミスト懇話会
2005 年夏 期セミナー 優秀発表賞
受賞者： 水谷篤史、杉浦健二、太田裕道、河本邦仁
講演題目： Na_xCoO_2 エピタキシャル薄膜のガラス基板への直接転写と評価
受賞日： 2005 年 6 月 16 日
9. 受賞名： 2005 年度日本熱電学会学術講演会 講演奨励賞
受賞者： 小林航
講演題目：
受賞日： 2005 年 8 月 23 日
10. 受賞名： Chinese Ceramic Society Award (中国珪酸盐学会賞)
受賞者： 河本邦仁
受賞理由：
受賞日： 2005 年 10 月 24 日
11. 受賞名： 2006 年度日本熱電学会講演奨励賞
受賞者： 杉浦健二、太田裕道、野村研二、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁
講演題目：トボクティック反応を用いた高品質 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ エピタキシャル薄膜の作製
受賞日： 2006 年 8 月 23 日
12. 受賞名： 第 20 回 (2006 年春季) 応用物理学会講演奨励賞
受賞者： 杉浦健二、太田裕道、野村研二、平野正浩、細野秀雄、河本邦仁
講演題目：反応性固相エピタキシャル成長法による高品質 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ エピタキシャ

- ル薄膜の作製
受賞日： 2006 年 8 月 29 日
13. 受賞名： Academician of the World Academy of Ceramics
受賞者： 河本邦仁
受賞理由： セラミックスの文化、科学、技術、工業、芸術の進展に対して世界的に著名な貢献をした
受賞日： 2006 年 10 月 18 日
14. 受賞名： (財) 谷川熱技術振興基金から粉生熱技術振興賞
受賞者： 河本邦仁
受賞理由： 材料科学の進歩発展に尽力し、特に熱電変換材料の開発と実用化に関する成果と、熱技術推進へ貢献した
受賞日： 2006 年 11 月 15 日
15. 受賞名： 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 最優秀賞
受賞者： 杉浦健二、太田裕道、野村研二、平野正浩、齋藤智浩、幾原雄一、細野秀雄、河本邦仁
講演題目： 層状水和コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ エピタキシャル薄膜の作製；p 型層状酸化物 $\text{Sr}_{0.32}\text{Na}_{0.21}\text{CoO}_2$ エピタキシャル薄膜の作製；p 型層状酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ エピタキシャル薄膜の作製
受賞日： 2006 年 12 月 9 日
16. 受賞名： 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 優秀賞
受賞者： 加藤恵介、太田慎吾、太田裕道、河本邦仁
講演題目： Eu,Nb-codoping-SrTiO₃ 焼結体の熱電特性
受賞日： 2006 年 12 月 9 日
17. 受賞名： 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 優秀賞
受賞者： 水谷篤史、杉浦健二、太田裕道、河本邦仁
講演題目： 反応性固相エピタキシャル成長法を利用した Li_xCoO_2 エピタキシャル薄膜の作製
受賞日： 2006 年 12 月 9 日
18. 受賞名： 日本セラミックス協会東海支部第 34 回東海若手セラミスト 2007 年夏期セミナー 優秀講演賞
受賞者： 宗 頼子、太田裕道、溝口照康、幾原雄一、河本邦仁
講演題目： 量子サイズ効果による二次元電子ガスの巨大熱起電力
受賞日： 2007 年 6 月 29 日
19. 受賞名： 若手研究者奨励賞（無機化学）
受賞者： 大西恭平
講演題目： “セラミックハニカムを利用した酸化物熱電モジュールの高密度実装プロセスの開発”
受賞日： 2007 年 7 月 7 日
20. 受賞名： Physical Society of Japan Papers of Editor's Choice
受賞者： Yukiaki Ishida, Hiromichi Ohta, Atsushi Fujimori, and Hideo Hosono

論文課題 : “Temperature dependence of the chemical potential in Na_xCoO_2 : Implications for the large thermoelectric power”, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 76, No. 10, p. 103709 (2007).

受賞日 : October, 2007

21. 受賞名 : MRS 2007 Fall Meeting, Symposium U: Graduate Student Award for Poster Presentations

受賞者 : 宗 頼子(名古屋大学大学院工学研究科、物質制御工学専攻修士課程 2 年)
講演題目 : “Origin of Giant Seebeck Coefficient for high Density 2DEGs Confined in the $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ Superlattices”

受賞日 : 2007 年 11 月 30 日

22. 受賞名 : 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 最優秀講演賞

受賞者 : 宗 頼子(名古屋大学大学院工学研究科、物質制御工学専攻修士課程 2 年)
講演課題 : “ SrTiO_3 人工超格子に閉じ込められた二次元電子ガスの巨大熱起電力の起源”

受賞日 : 2007 年 12 月 8 日

23. 受賞名 : 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 優秀講演賞

受賞者 : 中西由貴(名古屋大学大学院工学研究科、物質制御工学専攻修士課程 2 年)
講演課題 : “ $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 超格子の量子サイズ効果と電子輸送特性”

受賞日 : 2007 年 12 月 8 日

24. 受賞名 : 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 優秀講演賞

受賞者 : 栗田大祐(名古屋大学大学院工学研究科、物質制御工学専攻修士課程 2 年)
講演課題 : “ SrTiO_3 チャネル電界効果トランジスタの Seebeck 係数”

受賞日 : 2007 年 12 月 8 日

25. 受賞名 : International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, Kyoto, Japan, Excellent Poster Presentation Award

受賞者 : T. Nozaki, K. Hayashi, and T. Kajitani (Tohoku Univ.)

講演課題 : “Thermoelectric properties of delafossite-type oxide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)”

受賞日 : October 28-31, 2007.

②新聞報道 (33 件)

1. 「人工ダイヤモンドの原料+熱=発電、名大などのグループ発見、「体温充電」携帯も可能に」、朝日新聞 (2007 年 1 月 22 日)
2. 「普及材料から熱電変換素子、発電性能 2 倍、名大など研究チーム開発」、読売新聞 (2007 年 1 月 22 日)
3. 「排ガスの熱から発電」に道、高効率の熱電変換材料、名大、東工大グループ開発」、毎日新聞 (2007 年 1 月 22 日)
4. 「身近な物質から熱電変換材料」、日本経済新聞 (2007 年 1 月 22 日)
5. 「高効率の熱電変換材料、名大など、酸化物から作成」、日経産業新聞 (2007 年 1 月 22 日)
6. 「高効率の熱電変換材料、名大など、酸化物結晶で開発」、日刊工業新聞 (2007 年 1 月 22 日)
7. 「「熱電変換」で新材料を開発 高効率、無害化を実現 可能性幅広く 体温で携

- 帯充電も 名古屋大研究チーム」、電気新聞 (2007 年 1 月 23 日)
- 8.「高効率熱電変換材を開発 チタン酸ストロンチウム使用 1 度 C 差で 800 マイクロボルト 名大―東工大―東大」、化学工業日報 (2007 年 1 月 22 日)
- 9.「廃熱利用の発電 コンロでは成功」、東京新聞 (2005 年 8 月 23 日)
- 10.「コバルト酸化物を開発」、化学工業日報 (2007 年 1 月 12 日)
- 11.「新材料 100 種同時試作」、日経産業新聞 (2006 年 11 月 8 日)
- 12.「セラミックスで熱から発電/劣化せず動作安定」、神戸新聞 (2005 年 5 月 31 日)
- 13.「セラミックスで熱から発電/劣化せず動作安定」、京都新聞 (2005 年 5 月 31 日)
- 14.「廃熱利用発電で産総研が新装置」、日本経済新聞 (2005 年 6 月 1 日)
- 15.「温度差でどこでも発電機」、読売新聞(2005 年 6 月 1 日)
- 16.「熱電変換装置/セラミックス製開発」、日経産業新聞(2005 年 6 月 1 日)
- 17.「たき火の熱でも発電/実用化めざし産総研開発」、朝日新聞(2005 年 6 月 1 日)
- 18.「セラ製の熱電発電機/800℃でも劣化せず」、日刊工業新聞(2005 年 6 月 1 日)
- 19.「セラ製モジュール/800℃でも劣化せず」、化学工業日報(2005 年 6 月 1 日)
- 20.「産総研が 800℃で安定動作する熱電変換モジュールを開発」、日経 B P (2005 年 6 月 1 日)
21. 熱さえあれば「どこでも発電機」、G+ (ケーブル放送) 読売ザ Kansai (2005 年 6 月 20 日)
- 22.「廃熱利用の発電 コンロでは成功」、東京新聞 (2005 年 8 月 23 日)
- 23.「湯沸器で発電も」、フジサンケイビジネスアイ (2006 年 6 月 23 日)
- 24.「電気・過熱蒸気 同時発生」、日刊工業新聞 (2006 年 6 月 23 日)
- 25.「”自立型給湯器”に道」、電気新聞 (2006 年 6 月 23 日)
- 26.「家庭の湯沸器、余熱で発電」、朝日新聞 (2006 年 6 月 26 日)
- 27.「産総研 給湯器で発電に成功」、ガスエネルギー新聞 (2006 年 6 月 28 日)
- 28.「給湯器のガスサウナに利用」、産経新聞 (2006 年 7 月 3 日)
- 29.「電力と過熱蒸気作る」、讀賣新聞 (2006 年 7 月 3 日)
- 30.「蒸気と電気 同時発生」、科学新聞 (2006 年 7 月 7 日)
- 31.「蒸気と電気を作る湯沸かし器？」ニュース Biz・発掘ヒットの卵 TV 大阪 (2006 年 10 月 19 日)
- 32.「コバルト酸化物を開発」、化学工業日報 (2007 年 1 月 12 日)
33. 寺崎一郎, “層状酸化コバルト系 I”, 日本セラミックス協会・日本熱電学会編: 熱電変換材料 (日刊工業新聞社, 2005) pp. 149-155

③その他 (解説記事など) (13 件)

- 1.「人工宝石の原料に熱を加えて発電!」、月刊化学 2007 年 3 月号化学掲示板
- 2.「安価な SrTiO_3 で従来材を上回る熱電変換効率を実現」、日経マイクロデバイス 2007 年 3 月号
- 3.「温度差発電の性能を大幅に向上させる新材料」、企業実務 2007 年 4 月号
- 4.「世界初、人と地球にやさしい材料で熱電変換材料を開発」、学士会報 U7 2007 年 3 月号
- 5.「ペールを脱いだ最強の熱電材料、 SrTiO_3 ナノ結晶」、週刊ナノテク 2007 年 4 月 2 日号
- 6.「“熱を電気に変える”―廃エネルギーの再資源化で注目されている熱電変換材料。ありふれた酸化物である「チタン酸ストロンチウム」を使って高い効率を示す熱電変換材料の開発に成功」、JST ニュース 2007 年 5 月号
- 7.「ありふれた酸化物を使った高効率熱電変換材料の開発に成功」、科研費 NEWS

2007 年 Vol. 1 (創刊号)

8. 「身近な物質で電気を作ろう ナノテク人工宝石で熱電発電」、コスモ石油 TERRE 11 号 2007 SUMMER WIND
9. Jonathan Wood, "Oxide put waste heat to work", *Materials Today (Research News)* **10**, 15 (2007). (*Nature Materials* 論文の解説記事)
10. 「熱で発電するセラミックス」、月刊論座 4 月号 (2007)
11. 「熱電モジュールで省エネを促進」、New House 5 月号 (2007)
12. 日経 BP net ECO マネジメント「熱を電気に変える高効率材料の発見」
前編 <http://premium.nikkeibp.co.jp/em/ecolabo/03/>
後編 <http://premium.nikkeibp.co.jp/em/ecolabo/04/>
13. 「人工宝石の熱電発電」、青森テレビ「正直先生のエネルギー講座」、2008 年 2 月 10 日放送予定

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2003 年 10 月 11 日	IUMRS-ICAM2003 サテライトミーティング	ホテル ルビオス横浜	20 名	招待講演 3 名 各グループ発表

8 研究成果の展開

【名大】

(1) 他の研究事業への展開

二次元電子ガス SrTiO_3 人工超格子を使った熱電変換材料の研究提案(研究代表者: 太田裕道)が平成 17 年度 NEDO 産業技術研究助成及び平成 18 年度科学研究費補助金若手研究(A)に採択された。人工超格子組成の最適化、材料特性の測定・解析を進めている。

(2) 実用化に向けた展開

二次元電子ガスを使った高性能熱電変換材料の成果が 2007 年 1 月 22 日に公開(論文及び新聞)された後、10 社以上の企業から問い合わせを受けた。単結晶基板の使用や高い基板加熱温度、遅い堆積速度など、コスト高の要素が多いため、現在までのところ共同研究には発展していないが、研究終了後の研究展開案として提案するような方法で大幅なコストダウンが可能になれば、共同研究・開発に発展する可能性が高い。

【九大】

(1) 他の研究事業への展開

平成 14～17 年度 科学技術振興機構 重点地域研究開発促進事業
研究成果活用プラザ福岡 育成研究
「500 級排熱回収用熱電発電素子の開発」
(研究代表者: 大瀧倫卓)

平成 16～17 年度 科学研究費補助金 萌芽研究
「精緻な階層的ナノ構造を持つ酸化物半導体超構造の合成と物性」
(研究代表者:大瀧倫卓)

平成 18～20 年度 科学研究費補助金 基盤研究(B)
「金属酸化物の熱電物性における酸素イオン副格子の構造とダイナミクス」
(研究代表者:大瀧倫卓)

平成 18 年度 科学技術振興機構 地域イノベーション創出総合支援事業
重点地域研究開発推進プログラム 「シーズ発掘試験」
「セラミックハニカムを用いた高密度実装酸化物熱電発電モジュールの開発」
(研究代表者:大瀧倫卓)

(2) 実用化に向けた展開

平成 14～17 年度 科学技術振興機構 重点地域研究開発促進事業
研究成果活用プラザ福岡 育成研究
「500 級排熱回収用熱電発電素子の開発」
研究代表者:大瀧倫卓
共同研究先:大光炉材(株)・九州工業大学・福岡県工業技術センター 機械電子研究所

平成 19 年度 科学技術振興機構 産学共同シーズイノベーション化事業 「顕在化ステージ」
「水管パネル一体型熱電コンポーネントのための高温用酸化物熱電変換モジュールの実用化」として第二回公募に応募中。
研究代表者:大瀧倫卓
共同研究先:(株)フジコー

[東北大]

(1) 他の研究事業への展開

酸化物熱電半導体は酸化物超伝導体と同様に強相関系化合物なので、後者の研究を主な目的とする JST- 福山領域の研究にも取り上げられ、研究協力をしている。
本領域の研究成果の一部が科学研究費補助金の獲得に関しても役に立っており、次の科学研究費補助金を得ている。

1. 基盤研究(A)「次元性を制御したナローギャップ半導体の機能デバイス化」
代表者:梶谷 剛、研究期間:平成19年度～22年度
2. 基盤研究(B)「化学修飾された層状コバルト酸化物の結晶構造と電子輸送特性に関する研究」
代表者:宮崎 譲、研究期間:平成18年度～20年度
3. 基盤研究(C)「高熱電変換性能を有する高配向有機薄膜作製の基礎研究」
代表者:林 慶、研究期間:平成19年度～21年度

【産総研】

(1) 他の研究事業への展開

本研究で開発した熱電材料を用いたパイプ型熱電モジュールの作製に関する研究テーマが平成 18 年度 NEDO 産業技術研究助成事業に採択された。

(2) 実用化に向けた展開

本研究で開発したモジュール作製技術を用い、廃熱回収用熱電モジュールの製造、販売を行うベンチャーの起業へ向けた研究を行っている。

9 他チーム、他領域との活動とその効果

【名大】

(1) 領域内の活動とその効果

チームミーティング、学会等で情報交換を密にし、相互に啓発した。特に、産総研グループとは CaMnO_3 系の熱伝導率測定などを通じて共同研究を行っている。また、名大が開発した SrTiO_3 系のセラミックス試料を提供して、酸化物モジュール組み立て、評価を進めている。名大グループがターゲットにした SrTiO_3 系 Ruddlesden-Popper 相に触発されて、類似の層状構造を持つ CaMnO_3 系 RP 相を東北大グループが研究中。

【九大】

(1) 領域内の活動とその効果

佐々木チームの酸化物ナノシートに関する研究は、酸化物超格子薄膜の自己組織的電解析出合成に着手する上で非常に参考になった。

(2) 領域横断的活動とその効果

JST 知財部(東京本部)での特許関係の会議をきっかけとして、さがけ潮田領域の技術参事のご紹介により、同領域個人研究型のメンバーである宮崎康次先生(九州工業大学大学院生命体工学研究科准教授)と出会い、ナノサイズの構造形成によって非従来型の熱伝導率低減が可能であるというアイデアで基本的な一致を見た。宮崎先生は熱伝導の理論的研究者であり、ナノボイド構造酸化物についての実験研究を行っている私とは相補的な関係にあるため、情報交換とディスカッションは相互に極めて有益であり、北九州地区を中心とする熱電素子研究会の発足へと発展した(メンバーは九州工業大学、九州大学、(財)北九州産業学術推進機構(FAIS)、JST 研究成果活用プラザ福岡、数社の民間企業)。現在、ほぼ月 1 回程度のペースで研究会を開催しており、今後の競争的研究資金への共同応募も視野に入れて情報交換を行っている。

【東北大】

(1) 領域内の活動とその効果

オンサイトミーティングなどを通じてチーム内の情報交換があり、次のような研究テーマで共同研究を行っている。

1. RhO_2 電気伝導層を持った酸化物熱電半導体結晶の高分解能電子顕微鏡による解析 (早稲田大学寺崎教授)
2. ZnO_2 系酸化物熱電半導体の開発 (九州大学大瀧准教授)

また、 Na_xCoO_2 の化学修飾法について、仙台グループの得ていた研究成果が名古屋チームの CoO_2 系薄膜半導体の研究に役立った。

(2) 領域横断的活動とその効果

研究成果発表会にて他チームの活発な活動状況が分かり、刺激になっている。酸化物デバイスに関係する他のチームの試料調整法 (半溶融法など) が参考になっている。

【早大】

(1) 領域内の活動とその効果

チームミーティングで招聘した、研究者 (Ali Shakouri) と共同研究を展開中

10 研究成果の今後の貢献について

【名大】

(1) 科学技術の進歩が期待される成果

金属酸化物結晶中の二次元電子ガスが巨大な Seebeck 係数を示したことは大きな学術的なインパクトを与えた。 SrTiO_3 のような、ありふれた金属酸化物であっても、意味のあるナノ構造を構築することにより、既存の熱電変換材料を凌ぐ可能性がある。

(2) 社会・経済の発展が期待される成果

高温で使用可能な金属酸化物を使った高効率熱電変換材料の設計指針を提案できた。工場や自動車から排出される高温廃熱を、熱電変換材料を用いて電気エネルギーとして再利用することにより、化石燃料の利用効率を高め、温暖化ガスである二酸化炭素の排出量を削減できる可能性がある。 SrTiO_3 二次元電子ガスの新聞報道により、熱電変換技術が広く認知され、廃熱再利用への関心が高められたと考えている。

【九大】

(1) 科学技術の進歩が期待される成果

ナノポイド構造による非従来型の熱伝導率低減ならびにゼーベック係数の特異な増大は、いずれもナノサイズの閉気孔形成という本研究の実験的アプローチによって初めて見出された知

見である。今後の詳細な検討は必要だが、従来とは次元の異なるサイズ領域に踏み込むことによって、既存理論では説明のできない、あるいは従来のサイズ領域では無視できる程度であった現象が顕在化している可能性が高い。ナノテクノロジーによって既存技術では不可能だったナノ構造を実現したいわゆるメタマテリアルにおける特異な熱輸送現象の発見、あるいは低エネルギーキャリアのフィルタリングをバルク材料で可能にするナノ構造の形成など、理論的研究と意欲的に連携することにより、新たな学術分野を開拓できる可能性がある。

(2) 社会・経済の発展が期待される成果

ZnO 系酸化物で実証されたナノボイド構造の効果が他の材料系にも有効であるならば、物質の組成や結晶構造を変えずとも、この手法によれば適切なナノ構造制御によりバルクの熱電物性を少なくとも 2 倍程度向上できると期待される。これは、世界的な CO₂ 排出削減要求を背景に高温まで安定で安全かつ安価な新規熱電材料の開発が希求されているエネルギー産業分野において極めて魅力的であり、熱電モジュールによる廃熱回収の実用化が一気に進展する可能性もある。

【東北大】

(1) 科学技術の進歩が期待される成果

本研究によって、MnO₂ や NiO₂ 系あるいは CoO₂ 系以外従来は注目されていなかった、RhO₂, CrO₂, FeO₂ 系など様々な酸化物系が熱電半導体になりうることが発見された。現在の所、従来の材料と比べるとやや性能が劣るが、材料のコストが低く、実用に最も近い CuFeO₂ 系も見出された。n 型材料として TiO₂ 系も開発が進み、バルク材料として登場する日も近い。

(2) 社会・経済の発展が期待される成果

熱電発電や熱電冷却は従来の機械的な方法などに比較すると未だ熱効率的には劣るが、ナノ結晶化や熱設計の工夫次第で従来の方法に勝るものも出始めている。それ程遠くない将来には、大面積太陽熱光発電装置や低温装置にも熱電素子が使われると思われる。

【早大】

(1) 科学技術の進歩が期待される成果

熱起電力の最大値を探索することは、ひとつの電子が最大いくつまでエントロピー(熱)を運べるかという問題に帰着する。ミクロな物体である電子とマクロな量である熱をどのように関係付けるかは熱統計力学の中心的課題であった。しかしそれが電圧差、温度差などの非平衡状態でどのように関連付けられるのかは、自明ではない。我々はまだ非平衡統計力学の完成した体系を持っていないからである。熱電変換の研究はこのような基礎科学の基本問題に正面から取り組むテーマである。

(2) 社会・経済の発展が期待される成果

熱電変換、特に熱電発電は廃熱からの電力回収の有効な技術である。わが国は資源とエネルギーのほとんどを海外からの輸入に頼っている。その意味では、エネルギーの高度利用は、世界にさきがけて取り組むべき課題であろう。熱電発電の研究はその代表的な課題の一つである。これが実用化され、さまざまな廃熱からの電力回収ができるようになれば、省エネルギー、

CO₂ 排出削減に資するだけでなく、身の回りに熱電素子が普及すれば、一般消費者の環境意識の向上にも資すると思われる。

【産総研】

(3) 社会・経済の発展が期待される成果

本研究で開発した耐久性に富み、安全で、安価な酸化物熱電モジュールは廃棄物炉、工業炉、自動車などからの廃熱回収を実現するものとして大きな注目を浴びている。今後、事業化によりエネルギー、環境問題解決の一翼を担うだけでなく、熱電発電という新たなマーケット創出、日本が強みを持っている酸化物原料、素子製造業の活性化にも貢献するものと期待している。

11 結び

【九大】

九大グループの達成度や研究成果を自己評価するならば、CREST 開始当初に着手したナノボイド構造形成については、実験的に大きな困難を伴いながらも、既存の多孔体理論が成立しない熱伝導率低減やゼーベック係数増強の発見など、当初の予想を超える成果が得られたと考えている。また、年度別の予算重点配分の恩恵で導入できたレーザーフラッシュ装置は極めて有効であり、酸素イオン副格子の無秩序転移による熱伝導率抑制の発見につながった。一方、新規 n 型酸化物の探索研究は、予想されたとおり困難を極めており、有力な材料の発見には至っていない。また、研究成果の発信については、口頭発表は一定の水準に達していると思われるものの、論文発表が明らかに遅れている。残された研究期間内に最大の努力を払いたい。

【東北大】

東北大グループとして、当初の研究目標はほぼ達成されたと考えている。さらに、高性能な p 型バルク材料や新しい酸化物熱電酸化物系も創製できた。

若手研究者としては、准教授の宮崎博士、小椎八重博士、助教の湯蓋博士、林博士、CREST 研究員の黄向陽博士、現在、在学中の博士課程の学生諸君など次代の研究者も養成できたと感じている。本研究資金では、高価な実験装置を購入することはできなかったが、実験装置の一部の購入補助を受けたり、研究員の雇用やチームによる研究の妙味を享受することができて感謝している。

写真は平成17年度の梶谷研究室のメンバーである。写真のメンバーの大部分が本クレスト研究に従事した。



【早大】

早稲田グループの目的は「ナノブロック・インテグレーション」の物理的基礎を明らかにすることであった。その目標のため、数種類の層状コバルト酸化物の単結晶を作製し、その熱電特性を定量的に測定・解析した。その結果、熱電特性と結晶構造との相関をある程度あきらかにできたと思う。この5年間に本研究にかかわった若手研究者は現在、東京大学助手、日本大学助手、産総研PD、CRISMAT(フランスの研究所)PDで活躍中である。今後はこの研究成果を踏まえ、新しい形の熱電変換研究を探索し、分野の活性化に貢献したい。

【全体】

- (1) 目標達成度・・・2DEG 量子熱電効果の発見、ナノボイド構造の有用性の発見、熱電モジュールの構築等は目標以上。全体としてほぼ目標を達成。
- (2) 自己評価・・・日本独自の酸化物熱電材料を世界へ発信し、多くの見るべき成果を挙げて、研究開発を先導した。
- (3) プロジェクト運営・・・研究費は基本装置の充実、ポスドク研究員等の雇用に重点投資。年2回のチームミーティング、国際会議オーガナイズ・合同参加、論文共同執筆などを通して、グループ間の情報交換・相互啓発を促した。
- (4) 人材育成・・・CREST 研究に携わったポスドク、学生は大学、研究所、民間企業等に職を得て、活躍中。
- (5) 今後の研究展開・・・本研究成果をもとに、今後更に熱電変換材料開発と実用化・産業化へ向けて幅広い研究を展開し、高度エネルギー利用社会の発展と地球環境改善に役立つ成果を追及して行きたい。
また、この研究活動を通して次世代の科学技術の進歩を担う若い研究者を育成していきたい。